

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
HÉLÈNE LAROCHE

DÉLIGNIFICATION D'UNE PÂTE KRAFT PAR VOIE
ÉLECTROCATALYTIQUE

AOÛT 2001

2029

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Plusieurs personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de mon projet. Qu'il me soit permis d'en remercier quelques-unes.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Dr Claude DA-NEAULT, pour son appui financier et son encadrement au cours de ces années.

Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à mon co-directeur, le Dr Mohini SAIN, pour son soutien autant du côté expérimental que du point de vue fondamental. De plus, sa patience et sa bonne humeur sans oublier sa grande disponibilité ont été grandement appréciées.

Je tiens à souligner l'aide apporté par Madame Céline LEDUC. Merci pour les conseils apportés à l'analyse de mon design expérimental.

Mes remerciements vont également à Alexandre MALGAT qui a grandement contribué à l'expérimentation lors de son stage d'étude au Québec. Je tiens à remercier Mlle Valérie BÉLISLE, M. François DUBÉ et Mlle Geneviève MASSÉ pour leur contribution à la méthodologie du projet.

En dernier lieu, je remercie l'équipe du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, mes collègues à la maîtrise, ma famille et mes amis, qui tout au long de ces années de travail ont manifesté par leur simple présence, motivation et encouragements.

RÉSUMÉ

Les récentes découvertes dans le domaine des agents protecteurs de viscosité et des catalyseurs redox, nous permettent d'entrevoir le développement d'une technologie de délignification électrocatalytique efficace. Notre étude porte sur la délignification des pâtes kraft de feuillus et de résineux par voie électrochimique. Des catalyseurs redox et des agents protecteurs de viscosité sont utilisés dans notre cellule électrolytique.

Le système utilisé pour la délignification électrocatalytique est un système en continu où la pâte et l'électrolyte sont recirculés à l'aide d'une pompe à diaphragme. La cellule électrolytique est munie d'une anode rectangulaire en acier inoxydable bipolaire de surface totale égale à 200 cm^2 et de deux cathodes rectangulaires en carbone-graphite. Ce système étant utilisé à température ambiante, à la pression atmosphérique, les réactifs sont générés « in-situ » et les électrolytes sont réutilisables, tous ces avantages réunis ensemble comportent des impacts économiques et écologiques importants par rapport à une délignification conventionnelle à l'oxygène.

La délignification électrocatalytique a été d'abord réalisée avec une solution d'électrolyte, composée d'un mélange de 0,5 M d'alcali (NaOH) et de 3 mM de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), permettant de générer les réactifs de délignification à même le réacteur. L'électrolyse d'une pâte kraft de résineux et de feuillus dans cette solution engendre une diminution de la viscosité de 51 %. Il a été montré que l'utilisation d'agents protecteurs de viscosité tel que le mono-*tert*-butylhydroquinone (MTBHQ), le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT), le 3-*tert*-butyl-hydroxyanisole (BHA) ou le *tert*-butylperhydroxyle (TBHP) dans un système électrolytique catalysé par du ferricyanure de potassium réduit considérablement les coupures de chaînes cellulosiques et hémicellulosiques. En effet, lorsqu'un protecteur de viscosité comme le TBHP est ajouté à l'électrolyte, la perte de viscosité est réduite à 11 % pour une pâte kraft de résineux. Quant aux résultats obtenus pour la pâte kraft de feuillus, l'ajout d'un protecteur tel que le BHT réduit la perte de viscosité à 26 %.

Bien que l'utilisation des agents protecteurs réduit la perte de viscosité, on remarque également une influence non-négligeable sur la délignification.

En effet, sans l'ajout de ces anti-oxydants, la délignification d'une pâte kraft de résineux atteint un taux de 56% alors qu'en utilisant un agent protecteur, il a été observé que l'indice kappa de cette pâte est diminué de seulement 19 %. Les rendements observés pour la délignification d'une pâte kraft de feuillus en présence de BHT montrent une diminution de l'indice kappa de 27 % alors qu'une électrolyse sans l'ajout d'anti-oxydant permet une délignification de 54 %.

Dans la perspective d'accroître la sélectivité de nos réactions de délignification, nous avons utilisé comme catalyseur redox, un polyoxométalate de vanadium, $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$, communément appelé POM. Une délignification de 57% a été observée sans altération de la cellulose dans un système contenant la même solution d'électrolyte que le ferricyanure. Sous les conditions expérimentales étudiées, les résultats obtenus indiquent que des bénéfices intéressants peuvent être atteints de telle sorte que l'approche de la technologie électrolytique peut avoir un avenir prometteur.

Mots Clés

Antioxydants, blanchiment, catalyseurs, délignification, électrochimie, oxygène, pâtes kraft, polyoxométalates, protecteurs, viscosité.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	i
RÉSUMÉ.....	ii
TABLES DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	x
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	1
1.1 Historique du blanchiment.....	1
1.2 Problématique.....	3
1.3 Objectifs de l'étude.....	7
CHAPITRE II THÉORIE.....	9
2.1 Composition chimique du bois.....	9
2.1.1 La cellulose.....	11
2.1.2 Les hémicelluloses.....	12
2.1.3 La lignine.....	13
2.1.4 Les matières extractibles.....	14
2.2 Dégradation des glucides.....	14
2.2.1 Dégradation hydrolytique.....	15
2.2.2 Dégradation oxydante.....	15
2.2.3 Dégradation alcaline.....	15
2.2.4 Dégradation thermique.....	16
2.2.5 Dégradation microbiologique.....	16
2.2.6 Dégradation électrocatalytique.....	16
2.3 Mise en pâte chimique.....	17
2.3.1 Procédé au bisulfite acide.....	17

2.3.2	Procédé kraft.....	18
2.4	Délicnification.....	18
2.4.1	Cinétique de réaction et transfert de masse.....	19
2.4.2	Délicnification conventionnelle à l'oxygène.....	22
2.4.2.1	Conditions du procédé.....	22
2.4.2.2	Mécanisme de réaction avec la lignine.....	24
2.4.3	Délicnification électrochimique.....	26
2.4.3.1	Notion de base de l'électrochimie.....	26
2.4.3.2	Procédé électrocatalytique avec le $K_3Fe(CN)_6$	29
2.4.3.3	Mécanisme de réaction avec la lignine.....	31
2.4.3.4	Procédé électrocatalytique avec le catalyseur POM.....	33
2.5	Agents protecteur de viscosité.....	37
2.6	Analyse statistique.....	42
CHAPITRE III PARTIE EXPÉRIMENTALE.....		44
3.1	Matériels.....	44
3.1.1	Cellule d'électrolyse.....	44
3.1.2	Description du générateur de courant.....	45
3.1.3	Types de pâtes.....	45
3.1.4	Produits chimiques utilisés.....	46
3.2	Méthodes.....	47
3.2.1	Préparation de la pâte écru.....	47
3.2.2	Lavage de la pâte et propriétés papetières.....	48
3.2.3	Délicnification électrocatalytique avec le $K_3Fe(CN)_6$	50
3.2.3.1	Préparation de l'électrolyte.....	50
3.2.3.2	Expérimentations avec le $K_3Fe(CN)_6$	51
3.2.4	Délicnification électrocatalytique avec le $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12 H_2O$	51
3.2.4.1	Effet du pH.....	51
3.2.4.2	Effet de la récupération de l'électrolyte.....	53
3.2.4.3	Effet de la concentration.....	54

3.2.5	Agents protecteur de viscosité.....	54
3.2.5.1	Mode opératoire de l'électrolyse.....	54
3.2.5.2	Design expérimental pour la pâte de résineux.....	55
CHAPITRE IV RÉSULTATS.....		58
4.1	Ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$	58
4.1.1	Pâte kraft de résineux.....	58
4.1.1.1	Effet sur la viscosité.....	59
4.1.1.2	Effet sur l'indice kappa.....	60
4.1.1.3	Effet sur le niveau de blancheur.....	61
4.1.2	Pâte kraft de feuillus.....	62
4.1.2.1	Effet sur la viscosité.....	62
4.1.2.2	Effet sur l'indice kappa.....	63
4.1.2.3	Effet sur le niveau de blancheur.....	64
4.1.3	Effet sur la dégradation de la pâte.....	65
4.2	Catalyseur POM de vanadium $K_6[SIVW_{11}O_{40}] \cdot 2H_2O$	67
4.2.1	Effet du pH sur le taux de délignification.....	67
4.2.2	Effet de la récupération de l'électrolyte.....	70
4.2.3	Effet de la concentration du POM.....	71
4.3	Délignification à l'oxygène versus une électrocatalysée.....	73
4.4	Agents protecteur de viscosité.....	74
4.4.1	Pâte kraft de résineux.....	75
4.4.1.1	Effet des agents protecteur de viscosité.....	75
4.4.1.2	Design expérimental.....	77
4.4.2	Pâte kraft de feuillus.....	84
4.4.2.1	Effet des agents protecteur de viscosité.....	84
4.4.3	Propriétés papetières.....	86
CHAPITRE V CONCLUSIONS.....		88
CHAPITRE VI RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		91

LISTE DES FIGURES

2.1	Parois d'une fibre.....	9
2.2	Distribution des principaux composants.....	10
2.3	Unité de cellulose : motif β -cellobiose.....	11
2.4	Perte d'hémicelluloses lors de cuisson.....	12
2.5	Modèle d'une molécule de lignine.....	13
2.6	Transfert de masse et étapes de réaction entre la fibre et les réactifs.....	19
2.7	Profil des concentrations dans la paroi cellulaire de la fibre.....	20
2.8	Formation d'un éinol.....	21
2.9	Principaux groupements énoles de la lignine.....	24
2.10	Schéma de la réduction de l'oxygène.....	25
2.11	Formation de radicaux libres.....	25
2.12	Schéma d'un réacteur utilisé pour l'électrolyse de l'eau.....	29
2.13	Réactions d'électrolyse pour la délignification d'une pâte.....	32
2.14	Transfert d'électron dans la dégradation de la lignine.....	34
2.15	Structure générale de Keggin d'un POM.....	35
2.16	Potentiel redox des réactions électrocatalysées par POM en fonction du pH.....	36
2.17	Oxydation des groupements phénoliques de la lignine en présence du POM.....	37
2.18	Antioxydants ou agent protecteur de viscosité.....	39
2.19	Mécanisme radicalaire en présence d'un antioxydant.....	40
3.1	Cellule électrolytique de délignification.....	44
3.2	Étapes générales d'une délignification électrocatalytique.....	47
3.3	Distribution cartésienne des valeurs codées du design expérimental.....	55
4.1	Viscosité en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux.....	59
4.2	Indice kappa en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux.....	60
4.3	Blancheur en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux.....	61
4.4	Viscosité en fonction du temps d'électrolyse pour un feuillus.....	63
4.5	Indice kappa en fonction du temps d'électrolyse pour un feuillus.....	63

4.6	Blancheur en fonction du temps d'électrolyse d'un feuillus.....	64
4.7	Dégradation en fonction de la densité de courant.....	65
4.8	Effet du pH sur une délignification catalysée par POM sur une pâte de résineux.....	68
4.9	Effet de la récupération de l'électrolyte de POM sur la délignification.....	71
4.10	Délignification en fonction de la concentration du catalyseur POM.....	72
4.11	Comparaison de différents types de délignification.....	74
4.12	Effet de l'ajout d'agent protecteur de viscosité pour les résineux.....	76
4.13	Délignification et dégradation des résineux pour chaque agent protecteur.....	76
4.14	Charte Pareto pour la viscosité.....	78
4.15	Surface de réponse pour la viscosité.....	80
4.16	Charte Pareto pour l'indice kappa.....	81
4.17	Charte Pareto pour l'indice kappa recalculée.....	82
4.18	Surface de réponse de l'indice kappa.....	83
4.19	Charte Pareto pour la blancheur.....	84
4.20	Effet de l'ajout d'agents protecteurs de viscosité pour les feuillus.....	85
4.21	Délignification et dégradation feuillus pour chaque agent protecteur.....	86

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Comparaison des réactions avec ou sans agents protecteur de viscosité.....	41
3.1	Données spécifiques du générateur de courant.....	45
3.2	Propriétés des pâtes écrués.....	46
3.3	Produits chimiques utilisés.....	46
3.4	Paramètres expérimentaux du système catalysé par $K_3Fe(CN)_6$	51
3.5	Étude du pH avec la présence du catalyseur POM.....	52
3.6	Étude de la concentration du catalyseur POM.....	54
3.7	Variables indépendantes du modèle statistique.....	57
3.8	Design expérimental.....	57
4.1	Dégradation de la cellulose, de la lignine et blanchiment d'une pâte de résineux	58
4.2	Dégradation de la cellulose, de la lignine et blanchiment d'une pâte de feuillus..	62
4.3	Taux de délignification en fonction du pH.....	69
4.4	Résultats obtenus avec la récupération de l'électrolyte POM.....	70
4.5	Effet de la concentration du catalyseur POM.....	72
4.6	Comparaison de différents types de délignification.....	73
4.7	Agents protecteur de viscosité pour une pâte de résineux.....	75
4.8	Résultats du design expérimental.....	78
4.9	Valeurs statistiques qui expliquent la viscosité.....	79
4.10	Valeurs statistiques qui expliquent l'indice kappa.....	82
4.11	Agents protecteur de viscosité pour une pâte de feuillus.....	85
4.12	Propriétés mécaniques d'une pâte kraft de résineux avec 0.5% TBHP.....	87

LISTE DES ABRÉVIATIONS

$K_3Fe(CN)_6$	ferricyanure de potassium
MTBHQ	mono- <i>tert</i> -butylhydroquinone ($C_{10}H_{14}O_2$)
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol ou 2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -crésol ou hydroxytoluène butylé ($C_{15}H_{24}O$)
BHA	3- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyanisole ou 3- <i>tert</i> -butyl-4-métoxyphénol ($C_{11}H_{16}O_2$)
TBHP	<i>tert</i> -butylperhydroxyle ou diméthyléthylperhydroxyle ($C_4H_{10}O_2$)
$K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$	polyoxométalate de vanadium
POM	polyoxométalate
fem	force électromotrice
ECF	Effective Chlorine Free
TCF	Total Chlorine Free

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 HISTORIQUE DU BLANCHIMENT

Aujourd'hui, lorsqu'on parle de papier, on associe souvent l'image d'une feuille blanche sur laquelle la plupart des communications écrites sont réalisées. Mais avant d'en arriver à cette image, bien des étapes se sont produites et même bien des époques ont défilées. La fabrication du papier ne date pas d'aujourd'hui ni d'hier car déjà, dans l'antiquité, les Égyptiens utilisaient un médium de type papier pour communiquer, c'est-à-dire le papyrus. Celui qu'ils fabriquaient à l'époque avait une couleur plutôt jaune ou brune. La qualité de la fibre utilisée pour sa fabrication décidait de la couleur finale du papyrus. Alors, déjà à cette époque, on associait une gradation dans la blancheur du support d'écriture. Plus tard, ce sont les Grecs et les Romains qui ont tenté de donner une meilleure texture au papyrus en le traitant avec un enduit à base de farine afin de le blanchir.

Quelques siècles après, d'autres types de fibres végétales ont été utilisés pour obtenir un papier plus résistant et plus blanc (tel que le chanvre, le lin). L'importance de la qualité du blanc est d'ailleurs rehaussée par le traitement des fibres en milieu alcalin. Jusqu'au 18^{ième} siècle, on blanchissait les fibres textiles par un simple traitement alcalin ce qui permettait de dissoudre et de disperser les graisses des fibres.

En 1774, un nouvel agent de blanchiment a fait son apparition. Le suédois K.W. Scheele a montré le pouvoir blanchissant du chlore [1]. Malheureusement, le manque de connaissance sur cet agent a conduit à une grande perte de résistance des fibres. Le chlore ne révolutionnera l'industrie que 150 ans plus tard. Entre temps, en 1789, on reconnaissait l'efficacité de l'eau de javel (hypochlorite de sodium) comme un agent de blanchiment. Pendant tout le 19^{ième} siècle, l'hypochlorite a constitué l'agent de blanchiment majeur pour l'industrie des pâtes et papiers.

L'avènement de l'imprimerie au 19^{ième} siècle a fait augmenter la production de fibres papetières, ce nouvel usage du papier a nécessité une fibre plus résistante. En plus de vouloir améliorer la blancheur, on a cherché à conserver la rigidité des fibres. C'est ainsi que le procédé kraft ou sulfate a été développé, il a également nécessité des changements importants dans les techniques de blanchiment [1].

À l'aube du 20^{ième} siècle, les exigences concernant la résistance de la fibre et le niveau de blancheur ayant augmentés, on a créé alors le blanchiment séquentiel. Les premières séquences (HEH) ont été constituées d'étapes à l'hypochlorite (H) et d'extraction alcaline (E). Par la suite, le chlore a été introduit dans les séquences. Le développement d'une série de combinaison entre en jeu jusqu'à ce que soit trouvé un nouvel agent de blanchiment permettant d'obtenir une blancheur plus élevée. L'arrivée du bioxyde de chlore a donc donné lieu à un procédé de blanchiment séquentiel à 5 étapes CEDED (C : chlore; E : extraction alcaline; D : dioxyde de chlore) [1].

Jusqu'à aujourd'hui, le bioxyde chlore demeure un agent de blanchiment très efficace pour obtenir de bonnes propriétés physiques et mécaniques des fibres et pour le haut niveau de blancheur qu'il permet d'obtenir. Par contre, hormis les critères de résistance et de blancheur, des critères écologiques viennent perturber le succès de cette technique de blanchiment. À cause des déchets toxiques émis dans l'environnement, on cherche, depuis les années 60, à remplacer les procédés de blanchiment utilisant du chlore (chlore, hypochlorite et bioxyde de chlore) par d'autres alternatives. L'utilisation de l'oxygène, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène a constitué de nouvelles avenues pour diminuer la production d'organo-chlorés nocifs pour l'environnement.

Ainsi, en ciblant correctement les objectifs d'un blanchiment, il est possible d'établir de nouvelles séquences de blanchiment en combinant tous ces produits. Même s'il est possible jusqu'à présent d'éliminer l'utilisation du chlore gazeux et de l'hypochlorite, le dioxyde de chlore est encore nécessaire pour obtenir un papier de bonne qualité. Par

ailleurs, l'utilisation de l'oxygène dans les séquences de blanchiment s'est intensifié, surtout en europe.

Les recherches ont donc continué dans le domaine du blanchiment pour arriver à éliminer complètement l'usage du dioxyde de chlore. Dans la dernière décennie, de nouveaux procédés et de nouvelles étapes, telle que les séquences de blanchiment ECF/TCF (effective chlorine free/total chlorine free) ont été mis de l'avant. Le blanchiment ECF utilise entre autre la séquence suivante OD(EOP)DED et le blanchiment TCF la séquence OQP (O : oxygène; D : dioxyde chlore; E : extraction alcaline; P : peroxyde d'hydrogène; Q : séquestration)). Bien que ECF utilise encore le dioxyde de chlore, son utilisation est grandement réduite par l'ajout d'une séquence de délignification à l'oxygène. Cette étape est d'ailleurs très importante dans un blanchiment TCF.

De plus en plus, à cause des pressions environnementales visant à diminuer ou même éliminer l'utilisation du chlore dans les procédés de blanchiment, on tente d'enlever une importante partie de la lignine aux lessiveurs, avant d'ajouter les agents de blanchiment. Avec l'utilisation des agents de blanchiment, tel que le peroxyde, la délignification devient une étape primordiale dans les séquences de blanchiment car un agent comme le peroxyde est un oxydant moins puissants que le chlore, il nécessite donc une présence moindre de lignine dans la pâte pour avoir un maximum d'efficacité. De cette façon, la délignification électrochimique se veut une voie d'avenir pour des procédés sans chlore.

1.2 PROBLÉMATIQUE

Un des principaux objectifs du blanchiment est bien évidemment d'augmenter la blancheur sans toutefois détériorer les propriétés mécaniques du papier. Plus spécifiquement, les produits de blanchiment doivent agir sur certaines composantes de la pâte et en préserver d'autres. La lignine et les matières extractibles présentes dans la pâte chimique écrue contiennent des groupements chromophores qui absorbent la lumière. Ce sont ces substances que l'on vise éliminer ou modifier lors d'une séquence de blanchiment.

Par ailleurs, les conditions et les temps de rétention requis pendant ces séquences peuvent altérer la cellulose et les hémicelluloses. La problématique consiste donc à éliminer la lignine sans altérer les glucides. Les meilleurs agents de blanchiment auront donc comme caractéristique principale d'être sélectif. Déjà, le chlore et l'oxygène sont reconnus comme étant des agents de blanchiment non-sélectifs (attaquent la lignine et les glucides). Ainsi, on les utilise plus fréquemment sur des pâtes non-blanchies ayant une haute teneur en lignine. Le bioxyde de chlore et le peroxyde d'hydrogène sont plus sélectifs et réagissent plus rapidement avec la lignine. Ces deux derniers agents de blanchiment sont surtout utilisés sur des pâtes dont la teneur en lignine est faible et dont la cellulose est susceptible d'être dégradée (une pâte préalablement délignifiée) [2].

Tous les agents de blanchiment mentionnés précédemment sont des agents redox, c'est-à-dire que du point de vue de la chimie, ils engendrent des réactions d'oxydo-réduction. Les réactions d'oxydo-réduction sont également rencontrées en électrochimie. L'application d'un courant électrique dans des solutions contenant des ions provoque le déplacement d'électrons. Ainsi, des réactions d'oxydation et de réduction ont lieu. Ce type de réaction est mis à profit sur une pâte kraft écrue afin de provoquer une réaction favorable à l'enlèvement de la lignine. Un système électrochimique se rapprochant des conditions de délignification à l'oxygène fait l'objet de notre étude.

La délignification à l'oxygène a été développée pour des raisons environnementales et économiques. Toutefois, une délignification à l'oxygène nécessite une température élevée ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous une pression de 780 kPa [3]. Bien que ce système permette une réduction du coût en produits chimiques et une réduction d'émission des déchets toxiques, cette diminution est telle que les coûts qui y sont associés demeurent plus élevés que les coûts d'opération d'un système de délignification au chlore.

En 1976, Chupka et coll. [4] ont montré les effets du ferricyanure de potassium en solution alcaline sur la délignification d'une pâte par un système électrolytique à température ambiante. Ce système permet de générer le principal agent oxydant « in-situ », c'est à

dire l'oxygène. La présence du ferricyanure de potassium sert de catalyseur à la réaction d'électrolyse de l'eau afin qu'elle puisse être réalisée dans des conditions ambiantes. Ainsi, on peut reproduire les mêmes avantages environnementaux d'une délignification conventionnelle à l'oxygène. De plus, l'électrolyte peut être réutilisé ce qui diminue davantage l'émission de déchets et diminue également les coûts des produits chimiques nécessaires. La délignification pouvant être effectuée à température ambiante, elle permet de diminuer également les coûts énergétiques du procédé. Par contre, le système de Chupka [4] comporte plusieurs inconvénients :

- Système nécessitant une anode rotative qui occasionne des problèmes de transfert de masse (consistance de la pâte inférieure à 2%);
- Efficacité du courant utilisé.

L'utilisation de ce genre de système à l'échelle industrielle est difficilement envisageable étant donné la faible consistance de la pâte.

Par ailleurs, en 1986, Godsay et coll. [5-6] ont utilisé un système de génération « ex-situ » utilisant le même catalyseur. Ce système est composé de deux bassins de réaction :

- Bassin d'électrolyse où il y a formation de l'oxygène en solution alcaline en présence de ferricyanure de potassium (cette solution est acheminée dans le deuxième bassin);
- Bassin de pâte où lorsque l'électrolyte entre en contact, il y a formation de ferrocyanure de potassium qui est par la suite ramener au bassin de départ afin de régénérer des ferricyanures.

Dans ce procédé, la consistance de la pâte a été augmentée à 3%. Ils ont réussi à obtenir 70% de délignification pour une pâte kraft écrue de feuillus et 60% de délignification pour une pâte kraft écrue de résineux.

D'autres travaux, tels que ceux de Perng et coll. [7-8], ont démontré que le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox régit l'efficacité de la catalyse. Plusieurs complexes de métaux de transition ont été étudiés (Fe, Mn, Co, Cr, Cu et V). Pour la plupart de ces complexes, on retrouve des potentiels redox équivalents ou légèrement supérieurs à celui du ferricyanure ($E^\circ = 0.36 \text{ V}$).

Avec leur montage, Godsay et coll. [5] ont également étudié différents types de protecteurs de viscosité inspirés de ceux déjà utilisés dans un blanchiment conventionnel à l'oxygène. Les complexes de magnésium combinés avec des alcools solubles en milieu aqueux, des amidons solubles, des amines primaires et secondaires solubles et des composés susceptibles de produire des amines primaires et secondaires par hydrolyse possèdent des propriétés préservatrices de la cellulose pendant un blanchiment conventionnel à l'oxygène. Dans ce système électrolytique, les composés qui ont montré une certaine efficacité sont les amides primaires et secondaires ainsi que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le formamide et le tétrahydrofurane.

Afin d'améliorer l'efficacité des catalyseurs de blanchiment et d'inhiber les effets indésirables de l'agent blanchissant sur les propriétés physiques des fibres, Scialla et coll. [9] ont travaillé sur le blanchiment catalytique de fibres textiles en ajoutant des agents antioxydants capable d'éliminer les radicaux libres formés sur la cellulose. Ces antioxydants jouent donc un rôle de protecteur de la cellulose. Lorsqu'ils sont en présence de l'agent blanchissant et d'un catalyseur, on observe une diminution des dommages causés aux fibres sans inhiber l'activité du catalyseur. Pour un blanchiment oxydant, on retrouve parmi les antioxydants les plus efficaces le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT), le 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole (BHA), le *tert*-butylperhydroxyle (TBHP).

Toujours dans l'optique d'améliorer les conditions environnementales et de diminuer les coûts de production, l'équipe de Weinstock et coll. [10-13] ont synthétisé une nouvelle classe de composés qui permet une toute nouvelle approche au blanchiment de pâte ba-

sée sur l'oxygène. Une combinaison de l'oxygène et des complexes anioniques composés de métaux de transition et d'oxygène appelés polyoxométalates (POM) rend le procédé sélectif. Ces composés sont inorganiques et sont constitués de cations de métaux de transition dans leur degré d'oxydation d^0 ainsi que d'anions oxyde. On les retrouve dans une grande variété de structures et de dimensions. Plusieurs familles de POM possèdent une capacité d'oxydo-réduction extensive et réversible ce qui les rend attrayant pour une application à un système électrolytique. Ils peuvent donc remplacer le catalyseur de ferricyanure dans les systèmes présentés précédemment afin d'augmenter la sélectivité de l'oxydation.

Les travaux de Kang et coll. [14] ont confirmé que l'oxydation des groupements phénoliques de la lignine peut être catalysée par les polyoxométalates. De plus, la cinétique des réactions étudiée en fonction du pH montre que le pH acide diminue la vitesse des réactions. L'augmentation du pH jusqu'à une limite de 7 permet d'obtenir les taux maximaux de délignification.

Evtuguin et coll. [15] ont, quant à eux, exploré davantage sur la sélectivité des réactions d'oxydation d'un système de délignification à l'oxygène en présence de polyoxométalates.

1.3 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'objectif général du projet consiste à déterminer les conditions optimales d'une délignification en continu d'une pâte kraft de feuillus ou de résineux par voie électrocatalytique sans altérer les propriétés mécaniques du papier. Nous développerons une méthode de délignification électrolytique d'une pâte kraft en continu par génération in-situ de l'oxygène en présence de catalyseur.

Le premier catalyseur que nous utiliserons dans notre solution d'électrolyte est le ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$). Le second catalyseur étudié est le polyoxométalate

de vanadium (POM ou $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$). Ce complexe, nous permettra de catalyser la délignification de manière plus sélective que le ferricyanure de potassium. Étant donné que les complexes POM ont la capacité de subir des cycles de réduction et de réoxydation sans se dégrader, leur utilisation dans un système électrolytique de délignification à l'oxygène est tout à fait adapter à la présente étude.

De plus, nous préserverons la viscosité de la cellulose d'un système catalysé par le ferricyanure de potassium par l'ajout d'agents antioxydants (protecteurs de viscosité) tels que le mono-*tert*-butylhydroquinone (MTBHQ), le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT), le 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole (BHA) et le *tert*-butylperhydroxyle (TBHP).

Le montage conçu pour réaliser cette étude est constitué d'une anode en acier inoxydable, de deux cathodes en carbone-graphite et d'une pompe pour assurer la circulation en continue de la suspension fibreuse entre les deux électrodes. Les objectifs plus spécifiques de notre étude sont:

- a) Étude du ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ comme catalyseur de délignification
- b) Étude de l'ajout du catalyseur POM de vanadium $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$ améliorer la délignification
- c) Étude de l'ajout de protecteurs de viscosité.

CHAPITRE II

THÉORIE

2.1 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

Dans la mise en pâte kraft, la lignine et des glucides sont dissous dans la liqueur de cuisson. Les produits chimiques (OH^- , HS^-) utilisés pour la délignification ne peuvent pas pénétrer facilement la structure du bois et se rendre à la lamelle mitoyenne. Pour faciliter la pénétration des agents chimiques, des conditions adéquates de pré-traitement de la pâte sont requis. Les produits chimiques voyagent principalement du lumen et les parois cellulaires semi-poreuses vers la lamelle mitoyenne, ils dissolvent sur leur route de la lignine et des glucides. La figure 2.1 représente la structure d'une fibre lignocellulosique.

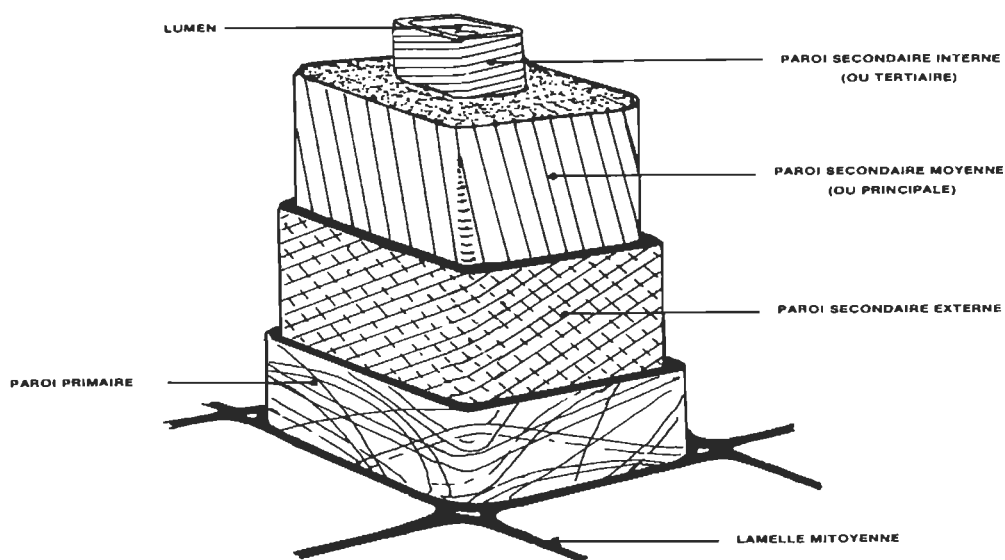


Figure 2.1 : Parois d'une fibre [16]

Les composants chimiques principaux du bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Leur distribution dans les parois cellulaires est illustrée à la figure 2.2. Le plus

grand pourcentage de la lignine est principalement localisée dans la lamelle moyenne et en faible partie dans les parois secondaires S_2 et S_3 .

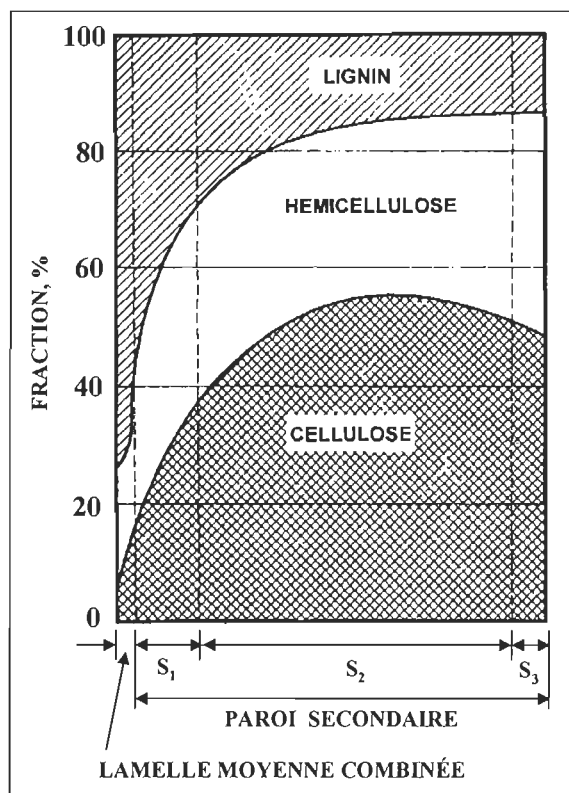


Figure 2.2 : Distribution des principaux composants [17]

Les proportions de chaque constituants chimiques des cellules végétales varient selon l'espèce d'arbre, de son âge, de son site de croissance et des conditions climatiques. En principe, la cellulose et les hémicelluloses ne contribuent pas à la coloration de la pâte car elles sont de couleur blanche. Par contre, la lignine contient des groupements chromophores qui absorbent la lumière et sont les principaux responsables de la coloration suite à la cuisson. Lors de la cuisson, les réactions d'oxydation transforment une partie des groupements phénoliques qui composent la lignine en groupements quinoniques. Ces quinones formées sont reconnues pour absorber la lumière [18]. De plus, les substances minérales, en particulier les ions métalliques présent dans le bois, peuvent former des complexes colorés avec les groupements phénoliques de la lignine [19].

2.1.1 La cellulose

La cellulose est le principal constituant des parois cellulaires des végétaux, elle représente de 40 à 60% du bois. Elle est responsable du caractère fibreux des végétaux et par conséquent des propriétés mécaniques du papier. La cellulose est un polymère linéaire constitué d'unités d'anhydroglucose (β -cellobiose) reliées par des liens β -glucosidiques. La figure 2.3 illustre sa structure.

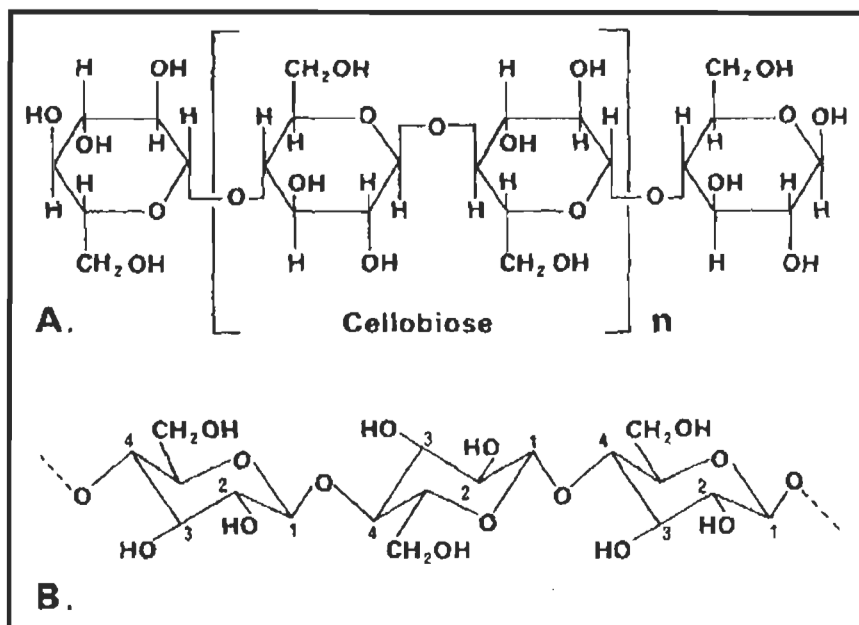


Figure 2.3 : Unité de cellulose : motif β -cellobiose [20]

Son degré de polymérisation est de l'ordre de 10 000. Le degré de polymérisation de la cellulose varie selon la source de la cellulose et selon le type de traitement chimique employé pour son extraction. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est très important car avec un DP inférieur à 125, la cellulose perd ses propriétés mécaniques.

Les chaînes de cellulose sont suffisamment longues pour être insoluble dans l'eau ainsi que dans la plupart des solvants organiques. Par ailleurs, à cause de la présence de ses nombreux groupements hydroxyles, elles possèdent des affinités avec les solvants polai-

res tel que le cupriéthylènediamine (CED), elles permettent la formation de liaison hydrogène.

2.1.2 Les hémicelluloses

La cellulose et la lignine des parois cellulaires des arbres sont reliées ensemble par un mélange de polysaccharides qui se nomme hémicelluloses. Elles composent de 15 à 34% du bois. Environ 22% des hémicelluloses est associé à la cellulose et 12% avec la lignine. Ces chaînes de glucides sont courtes et, la plupart du temps, ramifiées. La présence d'hémicelluloses dans le papier favorise l'adhésion des fibres. La quantité, l'état et la localisation de ces glucides dans les fibres sont donc très importants. Les principaux sucres qui composent les hémicelluloses sont des pentoses (xylose, arabinose), des hexoses (mannose, galactose) et des acides uroniques.

La figure 2.4 montre un exemple des pertes possibles d'hémicelluloses lors de cuisson en milieu acide ou en milieu alcalin. Le DP des ces chaînes est de quelques centaines (de 50 à 200 unités). Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont plus réactives face aux agents chimiques et elles sont solubles dans l'eau et les alcalis.

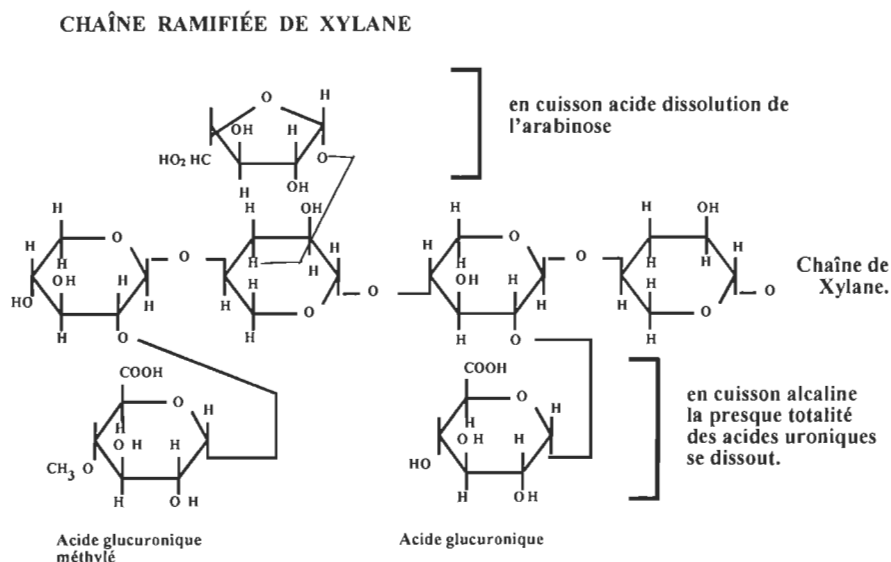


Figure 2.4 : Perte d'hémicelluloses lors de cuisson [21]

2.1.3 La lignine

Pour les fabricants de pâtes et papiers, la lignine est la substance qui cause la plupart des problèmes durant la mise en pâte chimique. Si ce n'était pas de cette substance, il ne serait pas nécessaire de traiter les pâtes avec des solutions alcalines ou acides dans le but de les délignifier. Même si l'objectif primaire de la mise en pâte est de libérer de la matrice du bois les fibres cellulosiques, il n'en demeure pas moins qu'actuellement, la cuisson et le blanchiment sont les moyens les plus efficaces d'extraire la lignine sans altérer trop la cellulose et les hémicelluloses..

La lignine est un polymère thermoplastique constituant environ 20 à 30% du bois. La figure 2.5 montre les motifs prédominants d'une lignine de résineux.

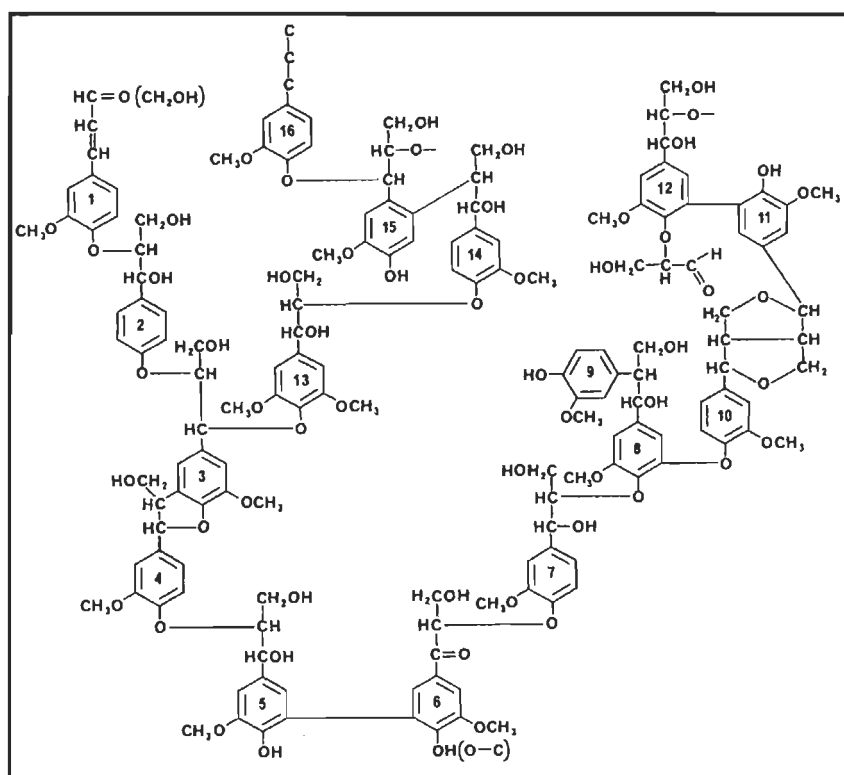


Figure 2.5 : Modèle d'une molécule de lignine [22]

Elle se situe majoritairement dans la lamelle mitoyenne des fibres, elle confère au bois sa rigidité et son imperméabilité. Elle sert donc de « liant » entre les fibres et se ramollit

sous l'effet de la chaleur. Sa structure chimique consiste en plusieurs unités phénoliques ramifiées reliées entre elles pour former un polymère. L'unité principale est un phénylpropane et comporte très souvent des substituants méthoxyles et hydroxyles. Les molécules de lignine sont très complexes et leur complexité s'intensifie suite à une dégradation, un réarrangement ou une polymérisation subséquente provoquée par certains traitements chimiques du bois (cuisson ou blanchiment). La lignine peut être fragmentée en petites unités dans des solutions alcalines ou de bisulfites.

2.1.4 Les matières extractibles

Les matières extractibles sont des composés présents dans le bois qui sont solubles dans l'eau et dans les solvants organiques. Elles composent ordinairement de 2 à 10% du bois selon les espèces et peuvent entraîner des difficultés lors de la mise en pâte, dépendamment du type de mise en pâte utilisé. Elles sont également responsables de la couleur, de l'odeur et de la résistance aux agents extérieurs tel que les champignons. Ces composés sont principalement : des résines, des acides gras et des esters. Les terpènes sont volatils et s'évaporent lorsque les copeaux sont chauffés à la vapeur avant la cuisson.

2.2 DÉGRADATION DES GLUCIDES

Dans l'industrie des pâtes et papiers, la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses se doit être au minimum afin de conserver les propriétés physiques et mécaniques de la fibre. Il existe plusieurs types de dégradation:

- Hydrolytique
- Oxydante
- Alcaline
- Thermique
- Microbiologique
- Mécanique
- Électrocatalytique

2.2.1 Dégradation hydrolytique

Cette dégradation est un clivage du lien glucosidique (lien C_1-O-C_4) par l'action d'un acide. Une dégradation hydrolytique complète de la cellulose et des hémicelluloses conduit aux monosaccharides qui les composent. Généralement, les hémicelluloses sont plus facilement hydrolysables que la cellulose. La vitesse et le degré de dégradation dépendent de la force de l'acide [23].

2.2.2 Dégradation oxydante

La cellulose et les hémicelluloses sont très susceptibles d'être attaquées en présence d'agents oxydants. Évidemment, la vitesse et le degré de cette dégradation est fonction de la nature du réactif et des conditions d'oxydation. Dans ce type de dégradation, ce sont les groupements hydroxyles et les fonctions réductrices (situées en bout de chaîne telles que aldéhyde ou cétone) qui sont les plus susceptibles d'être attaquées. La plupart de réactions d'oxydation conduisent à la formation de fonctions carbonyles ou carboxyles à différentes positions des unités d'anhydroglucose qui composent la cellulose [23].

2.2.3 Dégradation alcaline

Il y a trois types majeurs de dégradation alcaline de la cellulose et des hémicelluloses. En premier lieu, un processus d'oxydation se produit lorsqu'une solution alcaline de cellulose/hémicelluloses entre en contact avec l'air. Cette dégradation a lieu seulement à des températures relativement hautes et conduit à des ruptures de chaînes ainsi qu'à la formation de groupements carboxyles [23].

Le second type de dégradation est mieux connu sous le nom de réaction de « peeling ». Cette réaction implique un raccourcissement graduel de la chaîne cellulosique. La réaction débute par l'attaque de la fonction réductrice de la cellulose (groupements de bout de chaîne) et peut éliminer de 50 à 60 unités glucose de la chaîne avant que la réaction

d'arrêt ait lieu. Cette réaction d'arrêt est caractérisée par la formation d'un acide carboxylique substitué. Les hémicelluloses subissent également la réaction de peeling [24].

L'autre type important de dégradation est l'hydrolyse alcaline du lien glucosidique des glucides. Cette dégradation se produit à de très hautes températures (entre 160 et 180°C) et a pour conséquence de briser la chaîne [23].

2.2.4 Dégradation thermique

La dégradation thermique de la cellulose peut être décrite par une dégradation, une décomposition et une carbonisation graduelle de celle-ci lorsque la température n'est pas trop élevée. Par contre, lorsque la température est élevée, on assiste à une volatilisation de la cellulose et à la formation d'une variété d'autres produits organiques [23].

2.2.5 Dégradation microbiologique

Il y a plusieurs enzymes susceptibles d'attaquer les glucides, ils sont produits par les champignons ou les bactéries. Ils causent la décomposition hydrolytique de la cellulose et des hémicelluloses. La cellulase et l'hémicellulase sont des enzymes qui réagissent respectivement avec la cellulose et l'hémicellulose. Ces deux enzymes permettent la dégradation du bois, du coton et du papier et elles sont responsables de pertes de plusieurs millions de dollars chaque année. Pour qu'il y ait dégradation enzymatique, l'enzyme doit absolument être en contact physique avec le polysaccharide. Les deux plus importants facteurs qui limitent l'accessibilité des enzymes est la lignine et la cristallinité de la cellulose. Les autres facteurs qui peuvent influencer sont l'humidité, le degré de polymérisation et la présence de constituants étrangers dans le bois [23].

2.2.6 Dégradation électrocatalytique

Dans le système électrocatalytique, la dégradation de la cellulose survient par oxydation provoqué par l'agent oxydant engendré par l'électrolyse, c'est-à-dire l'oxygène, participe

à la dégradation oxydative. Par ailleurs, les réactions que pourraient engendrées le catalyseur avec la cellulose sont encore inconnues.

2.3 MISE EN PÂTE CHIMIQUE

La mise en pâte chimique a pour but de dégrader et de dissoudre la lignine pour ne conserver que la plus grande quantité possible de cellulose et d'hémicelluloses sous forme de fibres. Cependant, dans la plupart des procédés de mise en pâte chimiques, bien que la majeure partie de lignine soit éliminée elles entraînent également la dégradation d'une certaine quantité d'hémicelluloses et de cellulose.

Les deux principaux procédés sont le procédé au bisulfite H_2SO_3 (acide) et le procédé kraft ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$). Ces types de mise en pâte sont généralement employés pour la fabrication de papiers spécialisés et pour la fabrication de cartons.

2.3.1 Procédé au bisulfite acide

Dans ce type de procédé, on utilise un mélange d'acide sulfureux (H_2SO_3) et d'ions bisulfite (HSO_3^-) pour attaquer la lignine et la dissoudre [25]. Si l'acidité de la liqueur est forte (pH 1-2), la pâte est moins opaque, moins solide, mais elle se travaille très rapidement (raffinage). Si l'acidité est moins forte (pH 3.5-5.0) la pâte est plus solide et opaque. Bien que le procédé au bisulfite est en voie de disparition au Québec par rapport au procédé kraft, la mise en pâte « au bisulfite neutre » (NSSC) est encore privilégiée pour la fabrication de carton. Les raisons qui font qu'on ne privilégie pas les procédés au bisulfite sont :

- Les cuissons sont plus longues;
- Les pâtes ont des valeurs de déchirements inférieures;
- La récupération des réactifs est incomplète, difficile ou impossible;
- La pollution est plus importante;
- Les réactifs sont plus coûteux

Mais la pâte écrue a la couleur du bois, par contre, elle a tendance à rougir et est instable à la chaleur et à la lumière.

Pour tous ces inconvénients, nous avons opté pour l'utilisation d'une pâte kraft pour adapter notre technologie de blanchiment par électrochimie.

2.3.2 Procédé kraft

Dans le procédé kraft, le réactif de base est la soude caustique (hydroxyde de sodium) associé à un composé du soufre (Na_2S). Le but du traitement chimique alcalin (pH 13) est de dissoudre la lignine du bois afin de libérer les fibres des copeaux [26]. Les produits papetiers issues de pâtes kraft sont très résistants mais la pâte écrue est caractérisée par une couleur brun foncé.

Les pâtes écrues contiennent toujours de la lignine répartie dans les fibres. Sa quantité est proportionnelle au rendement pâte/bois et elle est d'environ 3 à 6%. Le processus de blanchiment de ce type de pâte s'effectue en deux stades :

- 1) Délignification et extraction de la lignine
- 2) Blanchiment (dégradation chimique et extraction séquentielle de la lignine).

Notre étude vise le premier stade du processus, c'est à dire la délignification de la pâte kraft pour en extraire la lignine.

2.4 DÉLIGNIFICATION

Les premières étapes d'une séquence de blanchiment sont en fait une poursuite de la délignification amorcée par la cuisson. L'utilisation du chlore comme agent de délignification est depuis quelques années en voie de disparition. Après les cuissons modifiées,

la substitution de chlore par le dioxyde de chlore, l'oxygène comme agent de délignification a progressé surtout en Europe.

Comme notre cellule électrochimique produira de l'oxygène, notre base de comparaison sera une délignification conventionnelle à l'oxygène. Avant de considérer ces deux types de délignification, nous traiterons dans les sections suivantes des interactions qui surviennent au niveau de la fibre pendant le blanchiment ou la délignification.

2.4.1 Cinétique de réaction et transfert de masse

Après la mise en pâte, la cinétique des réactions et le transfert de masse du liquide libre à la fibre sont grandement diminués. Plusieurs étapes peuvent décrire les réactions chimiques entre la fibre et le réactif. La figure 2.6 illustre schématiquement les principales étapes [27].

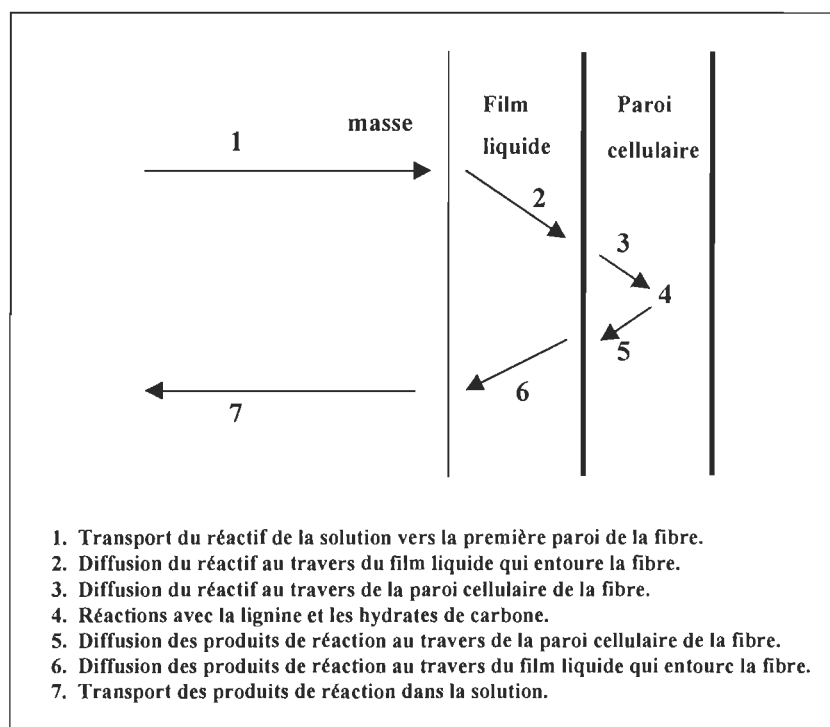


Figure 2.6 : Transfert de masse et étapes de réaction entre la fibre et les réactifs.

La figure 2.7 illustre un modèle comment s'effectue le transfert de masse au travers la fibre. Ce modèle est un cas idéal où la lignine et la cellulose possèdent une distribution homogène, peu importe leur localisation dans la paroi de la fibre. On remarque que le contenu en lignine et en cellulose est inversement proportionnel à la concentration du réactif. La quantité de réactif est plus importante à la surface de la fibre, sa diffusion étant plus difficile en se dirigeant vers le centre, il devient moins présent.

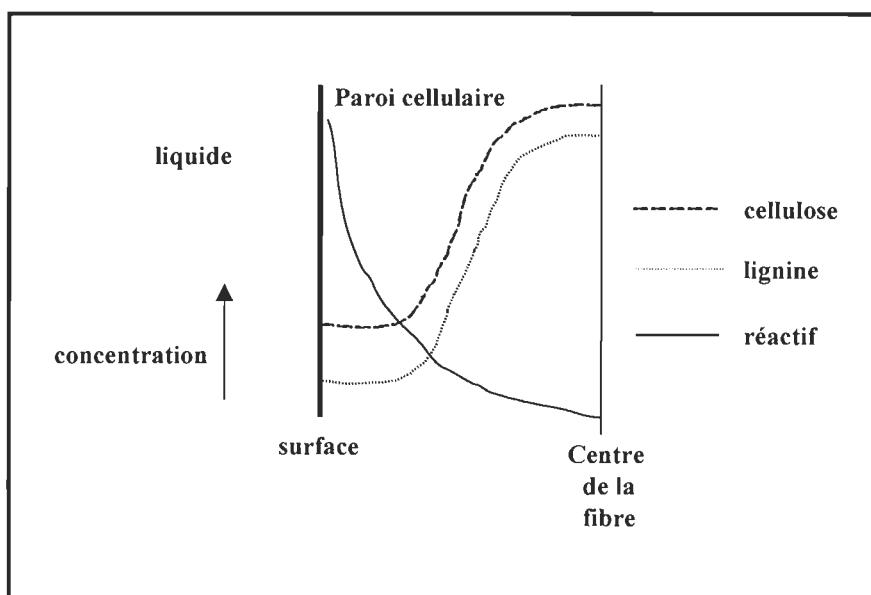


Figure 2.7 : Profil des concentrations dans la paroi cellulaire de la fibre

La validité de la diffusion au travers les parois cellulaires de la fibre dépend de l'endroit où est logée la lignine. Dans les 3 couches de la paroi cellulaire (S_1 , S_2 , S_3), la lignine est distribuée différemment et possède également des structures différentes d'une couche à l'autre. De ce fait, elle peut réagir différemment d'une couche à l'autre. Ceci est également différent d'un type de pâte à l'autre comme par exemple, pour les pâtes kraft, la lignine est plus abondante à la surface de la fibre [27].

Les agents gazeux, tel que l'oxygène, compliquent encore plus le système de transfert de masse. La dissolution du gaz dans le liquide devient le facteur déterminant pour la vi-

tesse de réaction car pour le transfert total, le réactif doit traverser deux interfaces (films) :

- 1) de la phase gazeuse à la phase liquide;
- 2) de la phase liquide à la phase solide.

La cinétique de délignification assume très souvent un mélange idéal, c'est-à-dire que toutes les fibres sont librement accessibles à la solution contenant l'alcali et les réactifs de délignification. Pour que la délignification ait lieu, les groupements phénoliques de la lignine doivent être énolesés par l'alcali afin de permettre aux réactifs de réagir. La présence de l'alcali n'a pas que des avantages, il possède également quelques désavantages. À titre d'exemple, une charge trop élevée provoque une forte dégradation des polysaccharides. La dégradation de ces glucides devient donc dépendante de la charge de l'alcali au même titre que la délignification. La concentration de l'alcali affectera non seulement le rendement de la délignification mais aussi la sélectivité. La sélectivité s'exprime par le rapport à la variation du nombre kappa sur variation de la viscosité de la pâte (équation 2.1). La figure 2.8 montre le mécanisme d'énolesation d'un groupement phénolique.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\Delta k}{\Delta \eta} \quad [2.1]$$

où k est le nombre kappa et η la viscosité.

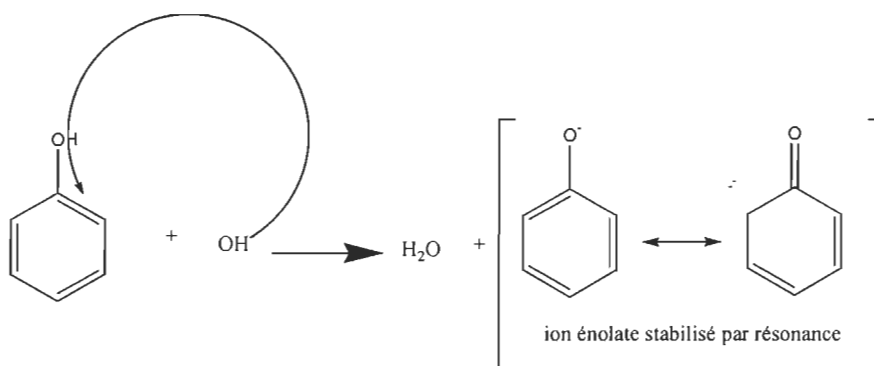


Figure 2.8 : Formation d'un énol

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la cinétique de délignification. Certains auteurs séparent les vitesses de réaction en deux phases et d'autres traitent la délignification en une seule réaction d'ordre multiple. Malgré toutes ces stipulations, il n'en reste pas moins que l'expression de la vitesse de réaction de délignification possède toujours la même forme, ce qui correspond à une équation de premier ordre tel que représenté par l'équation 2.2.

$$-dk/dt = K_i e^{-E_a/RT} [\text{OH}^-]^x [\text{O}_2]^\beta k_i^\alpha \quad [2.2]$$

où k est le nombre kappa, t est le temps en minutes, K est la constante d'Arrhénius, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz et T est la température en degré Kelvin. La délignification à l'oxygène dépend donc de la concentration en oxygène $[\text{O}_2]$ dans la phase liquide et du pH de la réaction.

2.4.2 Délignification conventionnelle à l'oxygène

Le blanchiment des pâtes chimiques s'effectue majoritairement par l'utilisation d'agents oxydants. Depuis le remplacement du chlore dans les séquences, l'oxygène est l'agent oxydant le plus fréquemment employé en industrie pour délignifier des pâtes chimiques. Tel que mentionné à la section 1.2, l'oxygène ne constitue pas un agent sélectif et il est coûteux pour une délignification d'une pâte. Malgré tout, ce procédé comporte des avantages, son utilisation permet entre autre une réduction d'émission de produits chlorés dans l'environnement.

2.4.2.1 Conditions du procédé

Pour obtenir des rendements élevés, la délignification à l'oxygène doit s'effectuer à une pression spécifique et en milieu alcalin. De plus, la température du procédé doit être maintenue entre 90 et 120°C. Les temps de rétention d'un tel traitement se situent généralement entre 30 et 60 minutes [28]. Aussi, le procédé à l'oxygène est dépendant de la charge de l'alcali, du temps de rétention, de la température et de la pression.

La consistance de la pâte est également un facteur très important à considérer pour un procédé de blanchiment à l'oxygène. Puisque l'agent actif est un gaz (O_2), il est absolument nécessaire d'avoir une surface de contact suffisante entre la pâte et le gaz. L'espace qu'occupe le gaz dans la pâte dépend donc de la consistance et de la pression. Pour effectuer ces réactions, l'oxygène doit traverser une interface gaz-liquide puis se diffuser à travers un film liquide qui entoure la fibre pour finalement se diffuser dans les parois de la fibre avant de réagir [27]. Un bon système doit absolument faciliter le transfert de l'oxygène à travers la phase liquide. Donc, pour le système d'oxygène conventionnel, les pressions partielles de l'oxygène dans la phase gazeuse et à l'interface gaz-liquide doivent être suffisamment élevées. De plus, dans les conditions idéales, les hautes consistances ne sont pas favorisées.

En usine, on adopte généralement des consistances variant entre 15 et 20%. Quant à la pression, elle peut être maintenue entre 390 et 780 kPa. La quantité d'oxygène requise pour obtenir de bons résultats varie selon de degré de délignification désiré. Normalement, de 24 à 30 kg d'oxygène par tonne de pâte sont requis. Quant à la quantité d'alcali, de 3 à 7% par rapport à la pâte sont nécessaires pour un système efficace [29].

La dégradation de la cellulose pendant une délignification est le problème majeur rencontré sur ce type de procédé. Il a été prouvé que la destruction des glucides augmente avec le temps et la température de cuisson [30]. De plus, elle peut être influencée par la charge de l'alcali.

Habituellement, un indice kappa entre 15 et est considéré comme la limite inférieure d'une délignification à l'oxygène pour une pâte kraft de résineux si on désire conserver de bonnes propriétés physiques des fibres. Cette limite de l'indice kappa peut être diminuée à 10 pour une pâte kraft de feuillus [30]. Dans la plupart des systèmes à l'oxygène, une petite quantité de sel de magnésium (de 0.1 à 0.5% par rapport à la pâte) est ajouté comme agent protecteur contre la dégradation de la cellulose.

2.4.2.2 Mécanisme de réaction avec la lignine

Lorsque l'oxygène est à son état moléculaire, il est électrophile. Il sera donc porter à réagir les sites riches en électrons de la lignine. Sur la lignine, ces sites nucléophiles sont caractérisés par les noyaux phénoliques et les groupements hydroxyles pouvant s'énoliser.

Par ailleurs, puisque l'oxygène est un agent oxydant relativement faible, il sera nécessaire d'activer la lignine avec un alcali afin de convertir les groupements phénoliques et énoliques sous leurs formes ioniques. La figure 2.8 montre les principaux groupements énolisables de la lignine.

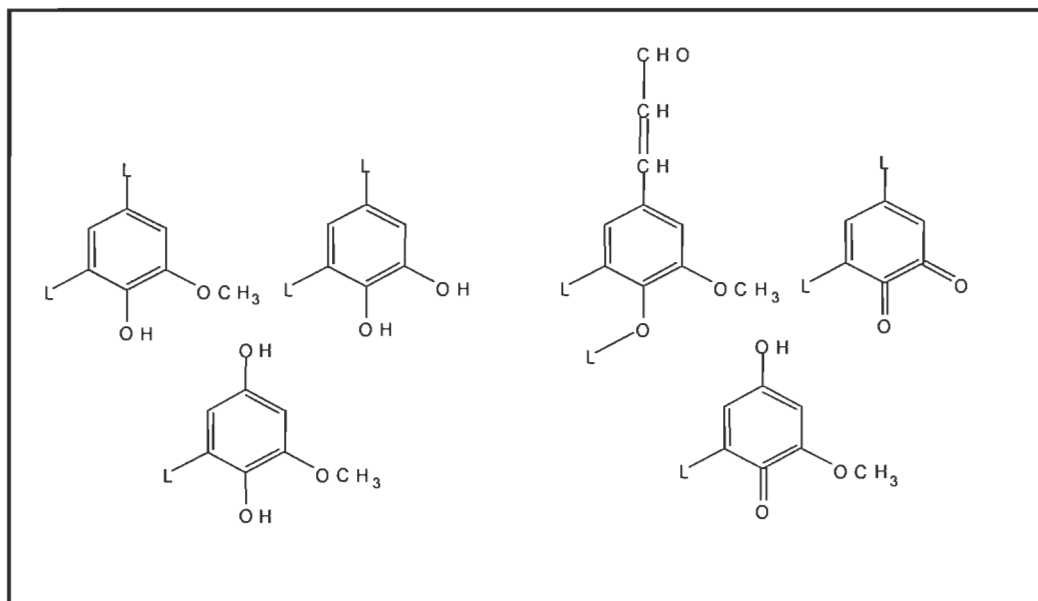


Figure 2.9 : Principaux groupements énolisables de la lignine [31]

Avant d'aborder directement les mécanismes de réaction entre la lignine et l'oxygène, il est nécessaire d'expliquer le comportement de l'oxygène dans le système. La figure 2.10 illustre la réduction de l'oxygène.

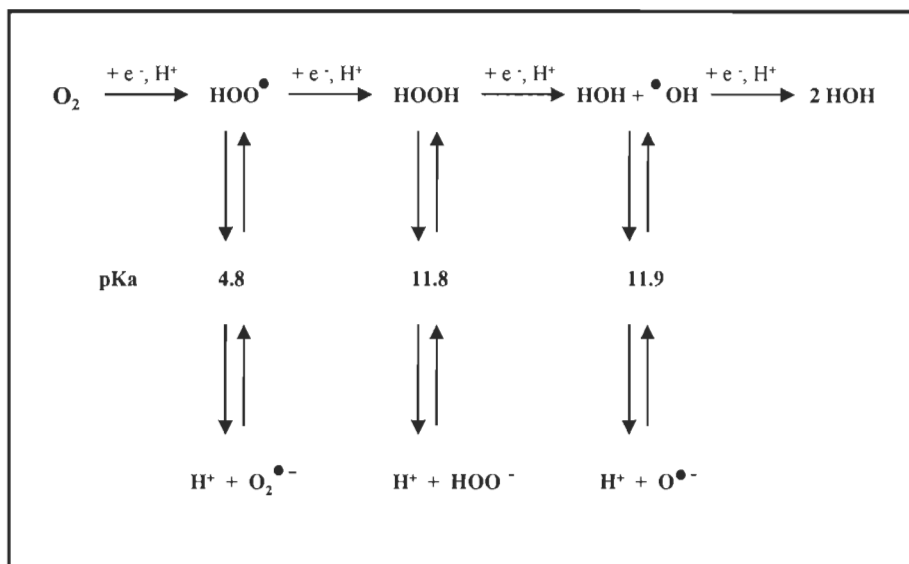


Figure 2.10 : Schéma de la réduction de l'oxygène [31]

L'oxygène subit sa réduction en une série d'étapes dans lesquelles il y a transfert d'un seul électron. Tous ces transferts conduisent à la formation de l'ion-radical superoxyde OO^\bullet , à l'ion perhydroxyle HOO^\bullet et au radical hydroxyle HO^\bullet . Toutes ces espèces jouent un rôle significatif dans la dégradation de la lignine [31]. Leurs réactions de formation sont illustrées à la figure 2.11.

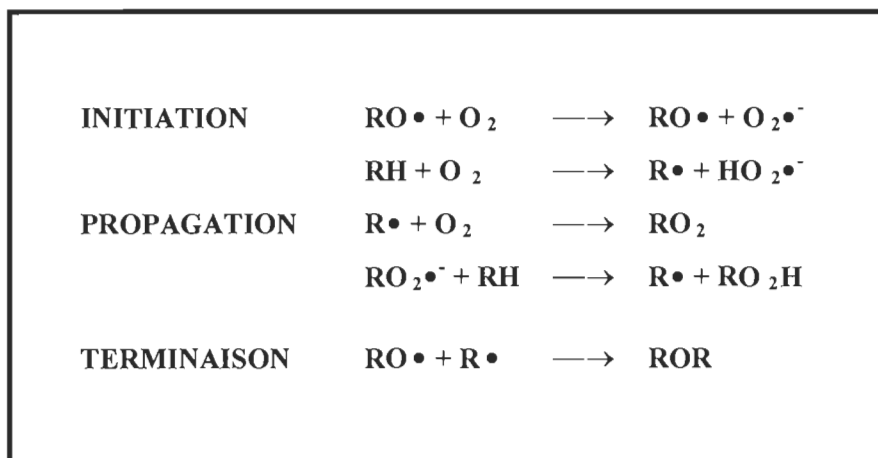


Figure 2.11 : Formation de radicaux libres [31]

La formation de ces différentes espèces est un mécanisme radicalaire qui a pour première étape la formation d'un radical phénoxy (RO^\bullet) par un transfert d'électron avec l'oxygène moléculaire. Dans cette étape un ion-radical superoxyde OO^\bullet est formé. Dans l'étape

subséquent, la structure mésomérique du radical phénoxy réagit avec l'oxygène moléculaire ou avec l'ion-radical superoxyde $\text{OO}^{\bullet-}$ pour donner un radical ou un ion perhydroxyle [31].

2.4.3 Délignification électrochimique

Cette section présente quelques notions d'électrochimie, avant de comparer la délignification électrochimique avec celle à l'oxygène.

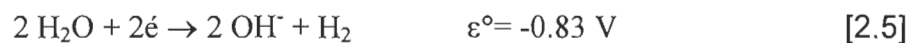
2.4.3.1 Notion de base de l'électrochimie

On définit l'électrochimie comme l'étude de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique et vice-versa. Elle concerne particulièrement deux processus qui font intervenir des réactions d'oxydoréduction : la production d'un courant électrique à partir d'une réaction chimique et le processus inverse, c'est-à-dire l'utilisation d'un courant électrique pour produire une réaction chimique. Dans notre étude, ce dernier type de processus est utilisé : nous utilisons un courant électrique dans le but de produire une réaction qui génère l'agent de blanchiment.

Les réactions d'oxydoréduction (redox) reposent sur le transfert d'électrons. Lors d'une oxydation, il y a perte d'électrons (augmentation du degré d'oxydation) et lors d'une réduction, on observe plutôt un gain d'électrons (diminution du degré d'oxydation). Dans une cellule électrochimique ou électrolytique, les électrons circulent dans un sens bien précis. Ce mouvement des électrons possède une force qu'on appelle la force électromotrice (fem). Elle s'exprime en volt. Le volt se définit comme un travail de 1 joule par coulomb de charge transférée tel qu'indiqué à l'équation 2.3 [32].

$$\text{Potentiel (V)} = \frac{\text{travail (J)}}{\text{Charge (C)}} \quad [2.3]$$

Tel que le montre l'équation 2.3, la fem peut également porter le nom de potentiel. Puisque toutes réactions électrochimiques ou électrolytiques provoquent une réaction d'oxydoréduction, un potentiel est associé à l'oxydation (anode) et à la réduction (cathode). Chaque réaction possède son potentiel standard (ϵ°) mesuré par rapport à l'électrode d'hydrogène ($\epsilon^\circ = 0$ V) dans les conditions standard (pression = 101.3 kPa et concentration = 1 mol/L). Les équations 2.4 et 2.5 sont des exemples où un potentiel d'oxydoréduction est associé à une réaction chimique.



Le terme potentiel peut également être utilisé pour désigner la fem totale d'une réaction électrochimique ou électrolytique. À titre d'exemple, en additionnant les potentiels standard de la réaction anodique d'oxydation (équation 2.4) et de la réaction cathodique de réduction (équation 2.5), on obtient un potentiel total de -1.23 V pour ce système redox dans les conditions standard. Lorsque le processus est spontané, c'est-à-dire qu'il produit une énergie électrique, la réaction est dite électrochimique et le potentiel de la réaction est positif. Par contre, si on doit appliquer un courant pour provoquer la réaction, on dira plutôt qu'il y a une réaction électrolytique et le potentiel associé à ce type de réaction est négatif. Le système étudié dans le projet correspond donc à ce dernier cas : une réaction électrolytique ou d'électrolyse où un courant doit être fourni pour provoquer la réaction.

De façon pratique, il est impossible de mesurer le potentiel selon les conditions standard. L'équation 2.3 définit précédemment montre que le travail accompli dépend de la force qui s'exerce sur les électrons. Cette force s'exprime par la différence de potentiel (ddp) entre deux points du circuit. Un système présentant les conditions standard doit indiquer une différence de potentiel égale à l'addition des réactions redox. Cependant, les systèmes idéaux sont rares puisqu'il survient toujours une perte d'énergie qui est souvent dis-

sipée sous forme de chaleur. Cette perte d'énergie est due au frottement lorsque les électrons circulent. Le potentiel total de la cellule est déterminé par les équations suivantes:

$$\varepsilon_{\text{cell}} = \varepsilon^{\circ} - \varepsilon_{\text{résistance}} \quad [2.6]$$

$$E = W + Q \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de thermodynamique)}$$

Le courant (ou déplacement des électrons) constitue également une des notions fondamentales de l'électrochimie. Son unité est l'ampère et se définit comme une charge de 1 coulomb par seconde.

Pour produire des réactions électrolytiques efficaces, les potentiels standard des réactions d'oxydation et de réduction sont de bons indices qui nous permettent de prédire l'efficacité des réactions électrolytiques. Plus le potentiel de l'oxydation est élevé, meilleur est l'élément oxydant du système. Dans un même ordre d'idée, plus le potentiel de la réduction est faible, plus fort est l'élément réducteur. Afin de maintenir l'efficacité d'un système électrolytique, plusieurs autres facteurs doivent également être pris en considération :

- Matériau des électrodes
- pH du milieu réactionnel
- Température du système

Ces trois conditions permettent de réduire la tension à appliquer sur le système. Dans un système électrolytique, en utilisant des matériaux inertes possédant de bonnes qualités conductrices, on peut augmenter l'efficacité. De tel matériaux sont pour la plupart du temps composés de métaux nobles tel que l'or, l'argent, le platine ou encore le mercure. Différents types de carbone possèdent également de telles propriétés. Le choix d'un de ces matériaux doit s'effectuer en fonction de leur potentiel respectif d'oxydation afin qu'aucune réaction n'ait lieu à leur surface [33].

En ce qui concerne les électrolytes, ils peuvent se présenter sous formes anioniques, cationiques ou moléculaires selon le pH du milieu. Ils peuvent également former des liens

avec d'autres éléments du milieu ou encore, des liens avec les électrodes [33]. La température possède une influence cinétique sur le transfert des électrons. Dans un système électrolytique, en optimisant ces trois paramètres, l'efficacité énergétique et cinétique atteindra son maximum. L'ajout d'un catalyseur au milieu réactionnel constitue un autre moyen d'améliorer la cinétique de la réaction (ou le transfert des électrons).

2.4.3.2 Procédé électrocatalytique avec le $K_3Fe(CN)_6$

Comme pour la délignification à l'oxygène, le procédé électrolytique nous permettra de réduire la toxicité des effluents. En pratique, les conditions d'opération d'un système à l'oxygène sont plus difficiles puisqu'il faut un réacteur pressurisé à une température élevée pour effectuer la réaction de délignification. Le procédé d'électrolyse élaboré dans cette étude s'opère à température ambiante et à la pression atmosphérique. De plus, il génère « in-situ » les réactifs nécessaires à l'oxydation de la lignine.

Pour réaliser la délignification électrochimique, la cellule d'électrolyse utilise comme réactif principal de l'eau en milieu alcalin (NaOH). La figure 2.12 illustre cette cellule d'électrolyse.

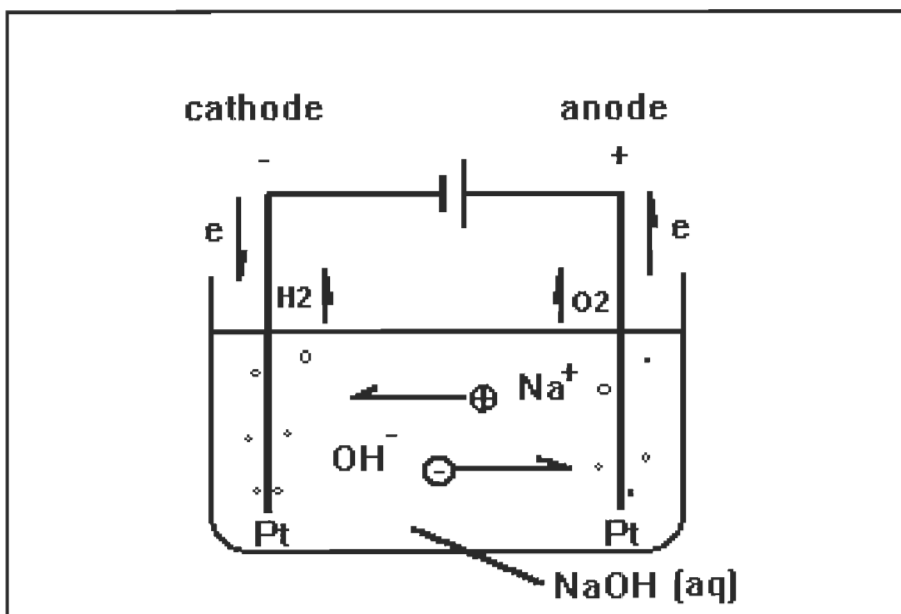


Figure 2.12 Schéma du réacteur utilisé pour l'électrolyse de l'eau

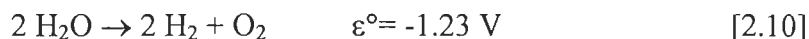
L'électrolyte est donc composé de molécules d'eau (H_2O), d'ions sodium (Na^+) et d'ions hydroxydes (OH^-). Ces derniers sont oxydés à l'anode selon l'équation 2.7.



À la cathode, les deux espèces présentent dans le milieu sont susceptibles d'être réduites : les molécules d'eau et les ions sodium. Les équations 2.8 et 2.9 montrent leur réaction de réduction.



Le potentiel de l'ion sodium étant très faible, sa réduction sera très difficile à réaliser. La réaction représentée par l'équation 2.8 est donc la seule réaction cathodique possible. La réaction globale d'électrolyse constitue la somme des deux demi-réactions d'oxydation (équation 2.7) et de réduction (équation 2.8), il en résulte la réaction globale suivante :



De ce bilan d'électrolyse, on constate que l'eau se décompose en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2). L'hydrogène se dégageant à la cathode et l'oxygène à l'anode.

Tel que mentionné au chapitre précédent, certains auteurs [4, 34] ont démontré les effets oxydants du ferricyanure de potassium sur la délignification d'une pâte. Dans leur système électrolytique, le ferricyanure était généré autour de l'anode.

Par la suite, d'autres auteurs [5-8, 35] ont montré que le ferricyanure peut agir comme catalyseur de délignification avec l'oxygène.

2.4.3.3 Mécanisme de réaction avec la lignine ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)

La délignification électrolytique avec un système ferricyanure/oxygène donne lieu à l'oxydation des groupements chromophores de la lignine. Selon Godsay et coll. [5-6], le ferricyanure de potassium agit comme l'initiateur de la réaction de délignification en arrachant un électron aux groupements phénoliques de la lignine ionisés par le milieu alcalin afin de produire un radical phénoxy. Le radical formé est le même que celui rencontré dans la délignification conventionnelle à l'oxygène. Les réactions se produisant dans la cellule électrolytique peuvent se subdiviser en trois parties : les réactions dans la cellule, dans la solution et dans la pâte. La figure 2.13 montrent ces réactions.

Dans la cellule :

- 1) oxydation du ferrocyanure de potassium [Fe^{+2}] en ferricyanure [Fe^{+3}];
- 2) évolution de l'oxygène;
- 3) oxydation des fragments de lignine solubilisée;

Dans la solution :

- 4) le ferrocyanure produit (forme réduite du ferricyanure) par les réactions dans la pâte est constamment ré-oxydé dans la cellule afin de reformer les ferricyanures actifs;
- 5) tous les produits de réaction de la cellule interagissent ensemble pour engendrer les réactions dans la pâte;

Dans la pâte :

- 6) le ferricyanure en présence d'oxygène génère des radicaux libres sur la lignine;
- 7) les radicaux générés en 6) peuvent se coupler ou
- 8) réagir avec l'oxygène pour donner des fragments de lignine solubles qui seront éliminés avec un lavage (délignification);
- 9) et 10) on suppose que le ferricyanure de potassium et l'oxygène peuvent réagir de la même façon avec les chaînes de cellulose.

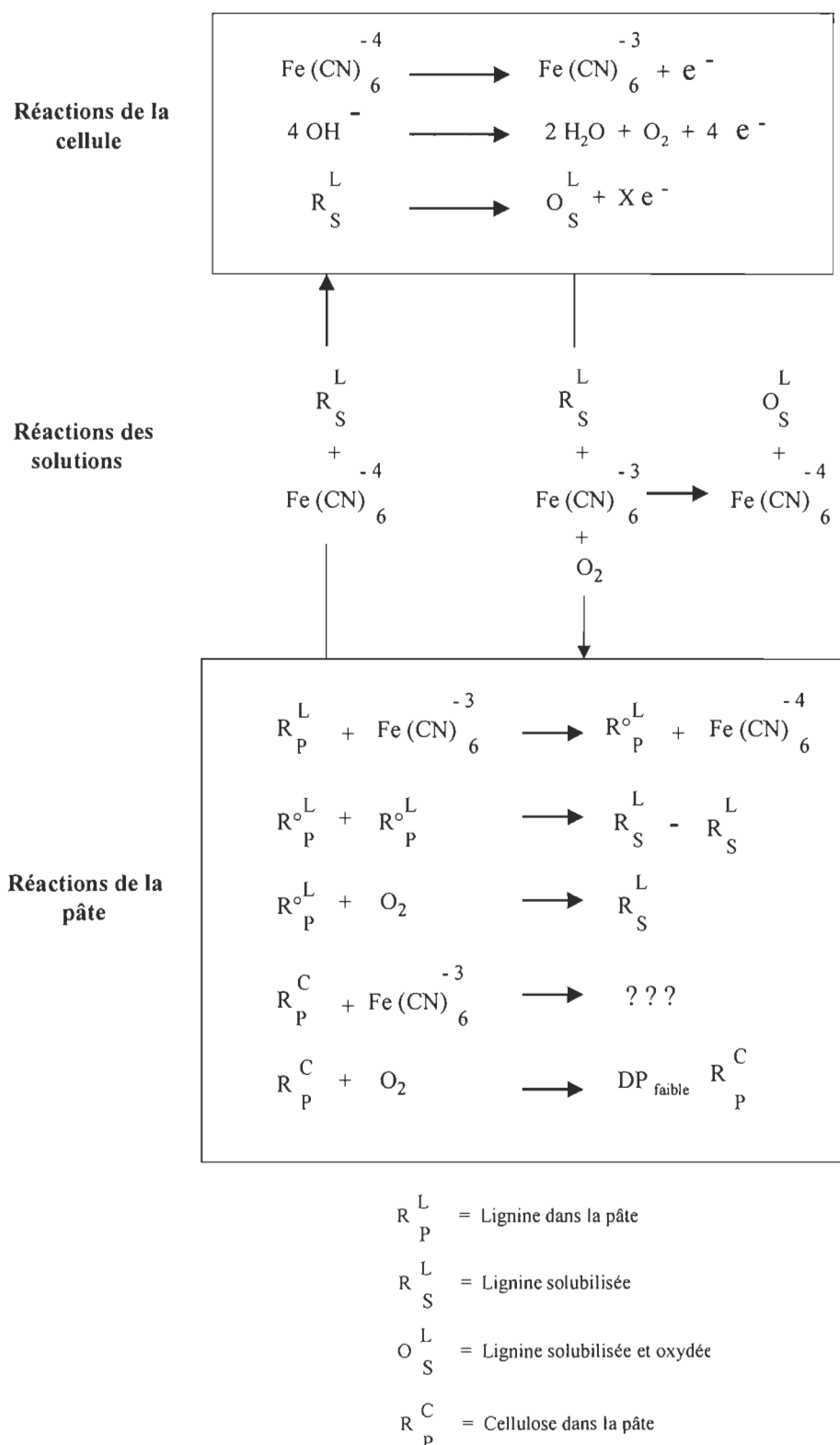


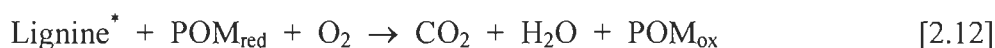
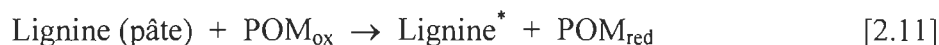
Figure 2.13 Réactions d'électrolyse pour la délignification de la pâte [6]

2.4.3.4 Procédé électrocatalytique avec le catalyseur POM

En 1997, les polyoxométalates (POM) ont été utilisés pour des applications dans le domaine des pâtes et papiers. Les travaux de Weinstock et coll. [10-13] qu'on a reconnu les propriétés de ces structures comme catalyseur d'oxydation de la lignine. Dans ces travaux, on propose l'utilisation du catalyseur POM pour deux principales actions :

1. Délignifier la pâte surtout lorsque le catalyseur POM et la pâte sont à haute température;
2. Catalyser la dégradation des matières organiques solubles (tel que la lignine) afin d'améliorer la qualité des eaux dans un circuit fermé.

Ce procédé possède l'avantage d'éliminer la lignine résiduelle sans attaquer les chaînes cellulosiques. En effet, le POM_{ox} agit sur la pâte dans une première étape [équation 2.11]. Par la suite, la liqueur contenant [$\text{Lignine}^* + \text{POM}_{\text{red}}$] est extraite pour être soumise à une oxydation avec de l'oxygène, le processus permet de détériorer la lignine résiduelle et de régénérer la forme oxydée du POM [équation 2.12]. De cette manière, l'oxydation à l'oxygène ne détériore pas la pâte puisque celle-ci est extraite avant même d'introduire l'oxygène. Les produits peuvent donc être réutilisés, ce qui les coûts d'opération et les coûts de traitement des déchets liquides.



Lignine^* = lignine soluble ou fragmentée

L'action des POM est similaire à celle de l'enzyme ligninase. En effet, la ligninase permet de catalyser la dégradation de la lignine par oxydation jusqu'à l'obtention de CO_2 et H_2O . Cette dégradation s'effectue via un ion métallique qui permet de transférer des électrons de la lignine vers l'agent oxydant, c'est-à-dire l'oxygène moléculaire. La figure 2.14 illustre ce transfert d'électron.

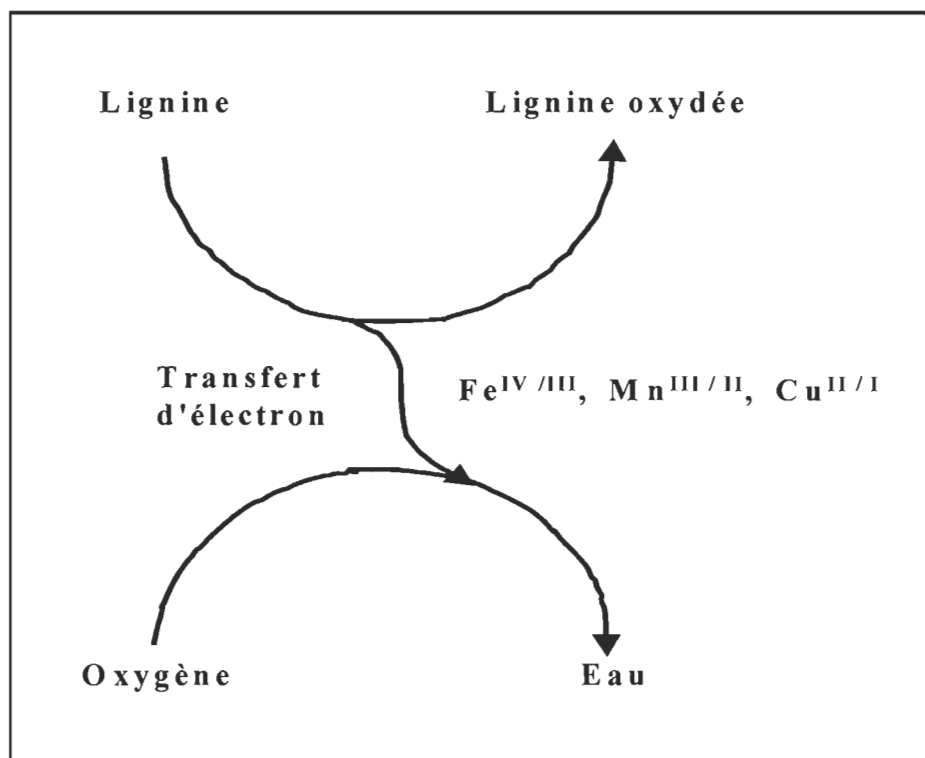


Figure 2.14 : Transfert d'électron dans la dégradation de la lignine [10]

La structure de l'enzyme joue un rôle de régulateur du comportement et de la réactivité de l'ion métallique. Cependant, lorsqu'il s'agit d'étudier la dégradation de la lignine en laboratoire, la réactivité des ions métalliques est plus difficile à contrôler à cause du milieu aqueux utilisé. Dans l'eau, des équilibres complexes s'établissent entre formes ioniques oxydés, hydroxylées et hydratées du métal. Également, plusieurs métaux précipitent sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde ce qui les rend inactifs au transfert d'électron [10].

Les POM jouent donc le même rôle que la ligninase. Leur structure permet de contrôler le comportement et la réactivité des ions métalliques en milieu aqueux. Ils forment des complexes de structure Keggin dans lesquels sont incorporés les ions métalliques. Cette structure est présentée à la figure 2.15.

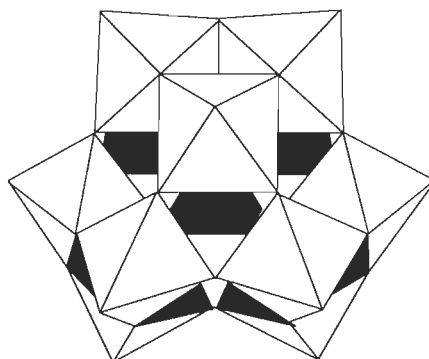
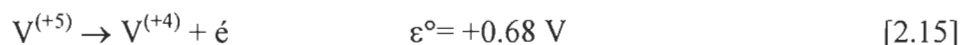
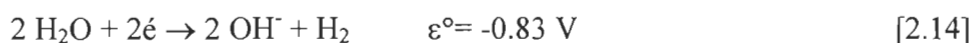
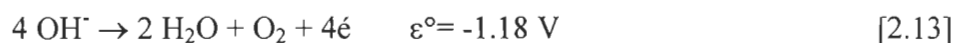


Figure 2.15 Structure générale de Keggin d'un POM [10]

En fait, il existe deux types de POM. Le premier est un isopolyanion qui contient seulement les cations métalliques d^0 et des anions oxyde. Leur formule générale est la suivante : $[M_xO_y]^{-n}$, où M est le cation métallique, O est l'oxygène et $-n$ la charge globale négative. Le deuxième est un hétéropolyanion qui contient un ou plusieurs bloc de cations d'hétéroatomes liés aux cations métalliques et des anions oxydes. La plupart du temps, un ou deux cations métalliques diffèrent à l'intérieur d'une même formule. La formule générale devient donc : $[X_aM_bO_c]^{-m}$ où X est le bloc d'hétéroatomes et M les cations métalliques d^0 . Dans ces structures, l'anion est contrebalancé par des cations hydrophiles tel que Li^+ , Na^+ , K^+ ou NH_4^+ ce qui rend les complexes solubles dans l'eau ou par des cations hydrophobes tel que des sels d'ammonium quaternaires pour les rendre solubles dans des solvants organiques. Dans la majorité des POM, les cations métalliques M ont la configuration électronique d^0 (V(V), Mo(VI) ou W(VI)) qui confère au complexe une bonne résistance à la dégradation oxydante et une capacité à oxyder d'autres composés comme par exemple la lignine. Par ailleurs, des métaux de transition contenant des électrons d peuvent également procurer de bonnes propriétés aux POM. Les principales propriétés physiques des POM peuvent être contrôlées en changeant leur composition. Les principales propriétés sont le potentiel redox, l'acidité, la charge, la solubilité. Il existe encore aujourd'hui, peu de produits possédant des propriétés aussi extensives [10].

Étant donné que les complexes POM ont la capacité de subir des cycles de réduction et de réoxydation sans se dégrader, leur utilisation dans un système électrolytique de déli- gnification à l'oxygène fait l'objet de la présente étude. Le catalyseur de ferricyanure de potassium est remplacé par un POM : le complexe $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$. Le poten- tiel redox de ce POM (sous sa forme oxydée) est de +0,68 V ce qui est suffisamment positif pour oxyder la lignine et assez négatif pour que sa réoxydation à l'oxygène soit possible. Les réactions d'oxydoréduction qui nous intéressent dans le système électroly- tique POM/ O_2 sont représentées par les équations 2.13, 2.14 et 2.15 :



Le potentiel redox de toutes ces espèces en solution sont régi par le pH du milieu. La figure 2.15 montre la variation du potentiel redox en fonction du pH.

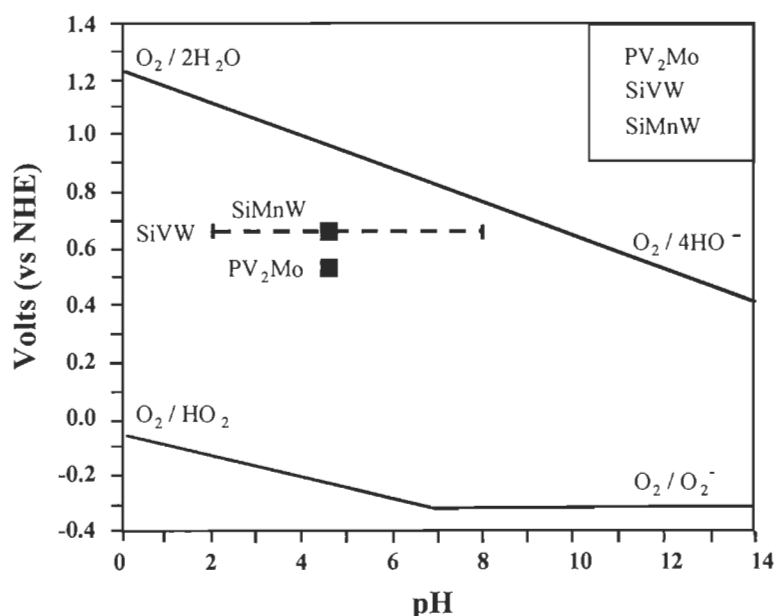


Figure 2.16 Potentiel redox des réactions électrocatalysées par POM en fonction du pH [10]

On remarque que le complexe POM $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12H_2O$ est efficace uniquement dans la zone de pH qui se situe entre 3 et 8. De plus, le potentiel redox dans cette zone de pH pour les espèces impliquées dans l'oxydation de la lignine (équation 2.13) et dans la fragmentation (équation 2.14) sont de +0.82 V et de -1.18 V respectivement.

De façon plus spécifique, les réactions d'oxydation sur la lignine en présence de POM sont illustrées à la figure 2.17.

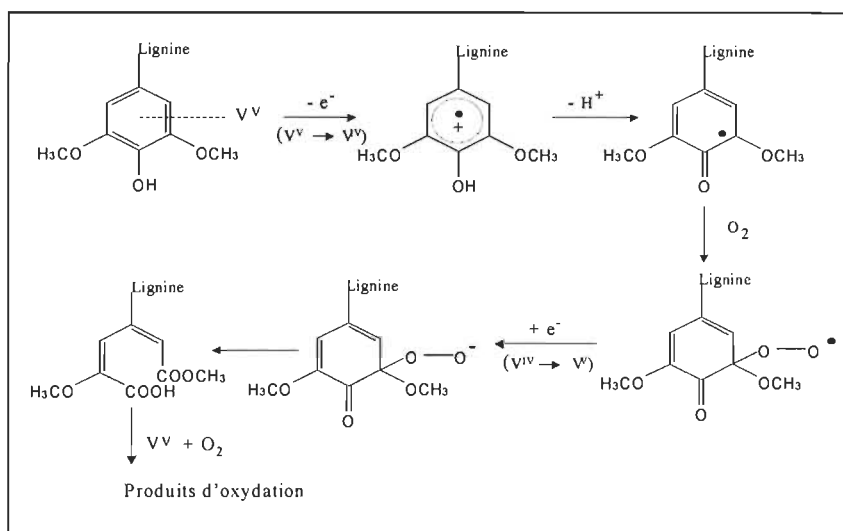


Figure 2.17 : Oxydation des groupements phénoliques de la lignine en présence de POM [36]

Le schéma général d'oxydation de la lignine demeure toujours un mécanisme radicalaire mais dans ce cas-ci, le POM joue un double rôle : celui de catalyseur et d'initiateur de la réaction. Son potentiel redox permet d'oxyder les groupements phénoliques de la lignine.

2.5 AGENTS PROTECTEURS DE VISCOSITÉ

La non-sélectivité de l'oxygène comme agent de blanchiment est encore et toujours un problème d'aujourd'hui. Beaucoup de travaux de recherche se sont penchés sur cette problématique en tentant d'améliorer le système par l'ajout de produits qui pourraient

préserver les chaînes cellulosiques malgré les conditions drastiques du procédé. Des complexes de magnésium se sont avérés les plus efficaces jusqu'à présents et sont encore utilisés aujourd'hui. L'inconvénient de leur utilisation est qu'ils sont coûteux et ne peuvent être réutilisés.

Godsay et coll. [5-6] ont tenté de jumeler différents types de composés avec des sels de magnésium dans un système électrolytique. Des alcools solubles, des amines primaires et secondaires solubles et des acides carboxyliques substitués ont été évalués. De manière assez surprenante, les composés qui possèdent des propriétés préservatrices dans un système de délignification conventionnel à l'oxygène ne sont pas nécessairement efficaces dans un procédé électrolytique. Ceux qui se sont avérés les plus efficaces pour un système électrolytique sont les amines primaires et secondaires.

Par ailleurs, les travaux de Scialla et Pretty [9] montrent que l'utilisation d'un agent protecteur de cellulose (tels que des radicaux libres antioxydants) sur des fibres textiles est nécessaire lorsque celles-ci sont traitées par un agent de blanchiment en présence d'un catalyseur contenant un ion métallique. Les agents de protection proposés par Scialla et Pretty [9] sont des antioxydants capables d'éliminer les radicaux libres formés dans la solution de blanchiment sans altérer l'effet catalyseur.

Suite à ces résultats, nous pouvons anticiper un effet similaire de ces antioxydants dans un système électrolytique oxygène/ferricyanure. Les composés proposés dans ces travaux sont des structures qui sont similaires à certains groupements chromophores contenus dans la lignine. La figure 2.18 montre quelques exemples de ces structures.

Ces antioxydants (figure 2.18) ont comme avantage d'empêcher la formation des radicaux libres pendant l'oxydation. L'antioxydant, l'oxygène et le ferricyanure possèdent des cinétiques de réaction plus rapides entre eux et la lignine qu'envers la cellulose.

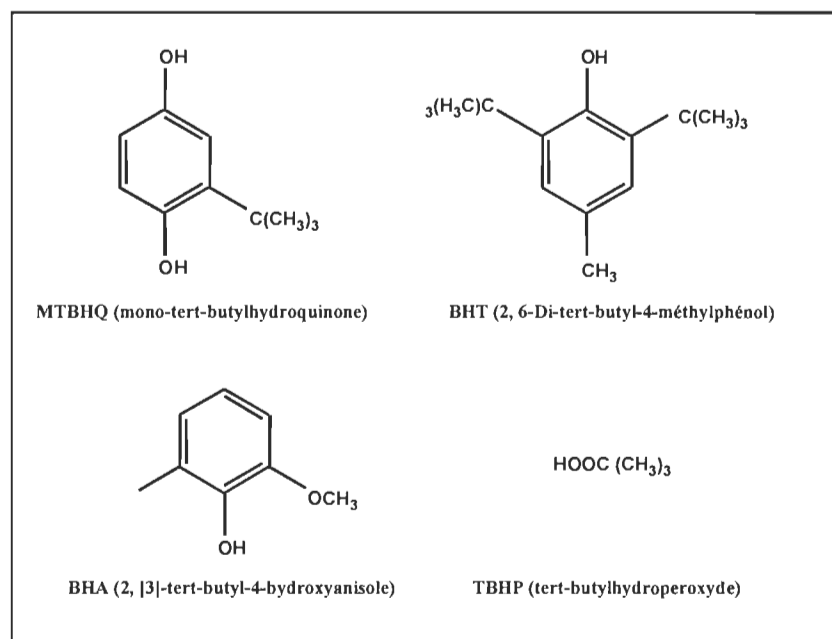
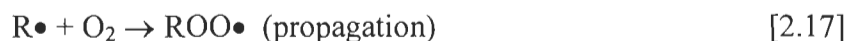


Figure 2.18 : Antioxydants ou agents protecteur de viscosité

Schématiquement, on peut comparer ce type de réaction avec un processus ne contenant pas d'antioxydant. De manière générale, l'oxydation d'un hydrocarbure (qui pourrait être la lignine ou la cellulose) se produit selon l'équation 2.16 :



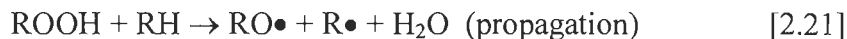
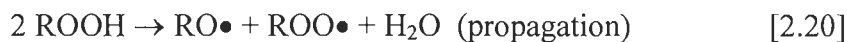
Les radicaux ainsi formés ($R\bullet$) réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux perhydroxyle comme l'indique l'équation 2.17:



Les radicaux perhydroxyles sont très réactifs et peuvent engendrer des réactions avec pratiquement tout ce qui se trouve dans le milieu (cellulose ou lignine). L'équation 2.18 illustre cette réaction :



Les ROOH se décomposent et réagissent facilement tel que le montre les équations 2.19, 2.20 et 2.21.



Les terminaisons envisageables pour ce mécanisme radicalaire sont les combinaisons possibles des radicaux formés. Les équations 2.22, 2.23 et 2.24 montrent les réactions de terminaison possibles.



Lorsqu'un antioxydant est ajouté au système, les réactions radicalaires sont perturbées par la présence de nouveaux radicaux antioxydants $\text{A}\bullet$. Ces nouveaux radicaux interrompent les réactions de propagation en réagissant non seulement avec les $\text{R}\bullet$ mais aussi avec les $\text{ROO}\bullet$ afin d'introduire une nouvelle terminaison. La figure 2.19 montre le mécanisme radicalaire lorsqu'un antioxydant est ajouté au système.

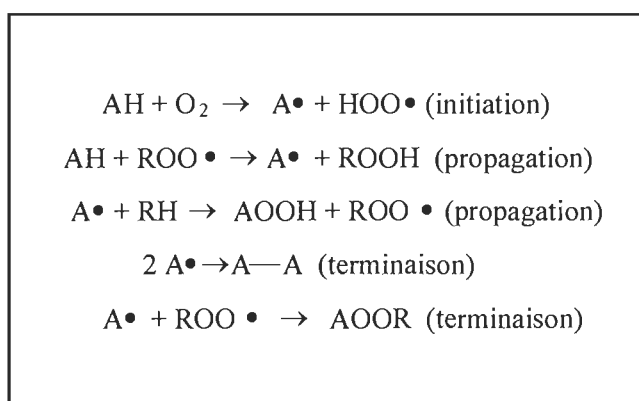


Figure 2.19 : Mécanisme radicalaire en présence d'un antioxydant

Bien qu'on attribue aux agents protecteur le rôle *d'arrêter* la dégradation de la cellulose, ils peuvent tout aussi bien arrêter la réaction souhaitée de délignification. Le tableau 2.2 représente les réactions engendrées dans un système sans protecteur et avec protecteur.

Tableau 2.1 : Comparaison des réactions avec ou sans agent protecteur de viscosité

	Sans protecteur	Avec protecteur
Réactions avec lignine	$1. L + O_2 \xrightarrow{k_1} L\bullet + L\bullet$ <p>(lignine bas poids moléculaire non-soluble)</p> $2. L\bullet + O_2 \longrightarrow L_s'\bullet + L_s'\bullet$ <p>(lignine soluble de bas poids moléculaire)</p>	$5. L\bullet + P \xrightarrow{k_3} L-P + P\bullet$ <p>bas poids moléculaire, non-soluble, aucune diminution kappa</p>
Réactions avec cellulose	$3. C + O_2 \longrightarrow C\bullet + C\bullet$ <p>(diminution de la viscosité)</p> $4. C\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} C'\bullet + C'\bullet$ <p>(plus grande diminution de la viscosité)</p>	$6. C\bullet + P \xrightarrow{k_4} C-P + P\bullet$ <p>conservation de la viscosité</p>

On peut illustrer différentes possibilités de la façon suivante :

- $k_1 \gg k_2 \Rightarrow$ système sélectif (réaction *désirée*)
- $k_2 \gg k_1 \Rightarrow$ système non-sélectif; dégradation de la cellulose plus importante que la délignification (réaction *non-désirée*)
- $k_3 > k_1 \Rightarrow$ aucune diminution du kappa (réaction *non-désirée*)
- $k_4 > k_3 \Rightarrow$ faible impact sur sélectivité mais réaction *désirée*
- $k_4 \gg k_2 \Rightarrow$ conservation de la viscosité (réaction *désirée*)

Ainsi le système idéal devrait se comporter de la façon suivante :

$$k_1 \gg k_2$$

$$k_3 \cong 0$$

$$k_4 \gg k_2$$

2.6 ANALYSE STATISTIQUE

Évidemment, toutes recherches scientifiques se caractérisent par un succès ou un échec vis-à-vis l'objectif fixé au départ. De plus, au travers toute expérimentation il existe un élément d'incertitude, à savoir si les corrélations faites sont significatives ou en dedans de la précision des mesures prises pour l'étude. Malgré tout, que les résultats engendrés soient positifs ou négatifs, il y aura toujours des informations importantes à retirer des expérimentations pour élaborer les conclusions de l'étude. L'analyse statistique des données expérimentales aide à exprimer quantitativement ces informations.

Le design expérimental fut élaboré à partir des résultats expérimentaux cités dans cette section du mémoire. Cette méthode statistique nous a permis de faire une compilation des données recueillies et d'établir un modèle mathématique. Dans la mise sur pied du modèle mathématique, nous avons :

1. Déterminer et quantifier la relation qui existe entre les réponses mesurables et les facteurs expérimentaux;
2. Trouver l'ajustement des facteurs expérimentaux qui produit les meilleurs effets sur les réponses.

Dans un premier temps, nous avons donc établi les coefficients qui sont significatifs à l'aide de la charte Pareto pour ensuite établir la réponse de surface.

Dans notre cas, les réponses mesurables, c'est-à-dire les variables dépendantes, sont la viscosité, l'indice kappa et le %ISO tandis que les facteurs expérimentaux, ou variables indépendantes, sont la densité de courant et la concentration de l'agent protecteur. La surface de réponse permettra de :

- 1) Désigner une série d'expériences qui conduiront à des mesures des réponses pouvant être reliées ensemble de façon adéquate;
- 2) Déterminer un modèle mathématique qui ajuste le mieux possible les données recueillies dans le design choisi en 1);

- 3) Déterminer l'ajustement optimal des facteurs expérimentaux dans l'intérêt recherché pour les réponses.

Avec le modèle mathématique, l'optimisation des conditions de densité de courant et de concentration du protecteur de viscosité permettra d'obtenir la combinaison optimale pour voir les meilleurs gains de viscosité et la meilleure délignification (diminution du nombre Kappa).

Par ailleurs, la surface de réponse inclue une application de régression linéaire multiple afin d'obtenir une meilleure compréhension des caractéristiques du système de réponses étudié. Ce type d'analyse s'appelle l'analyse de régression et permet entre autre d'obtenir des estimations de valeur moyenne ou de prévisions de valeurs individuelles d'une variable à partir des valeurs d'une autre variable [37].

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 MATÉRIELS

3.1.1 Cellule d'électrolyse

La figure 3.1 illustre le montage utilisé pour notre expérimentation. Ce réacteur constitue un système de fonctionnement en continu. L'ensemble du réacteur est muni d'une anode rectangulaire en acier inoxydable no. 316 et de deux cathodes (également rectangulaires) en carbone placées à égale distance de l'anode soit à 1 cm. L'anode possède donc une surface active bipolaire d'aire totale égale à 200 cm^2 . La capacité totale de ce système est de 1250 mL. Le réservoir contenant la pâte et l'électrolyte est recouvert de Teflon. Les électrodes sont maintenues dans le système avec du Teflon de manière à les rendre amovibles pour le nettoyage.

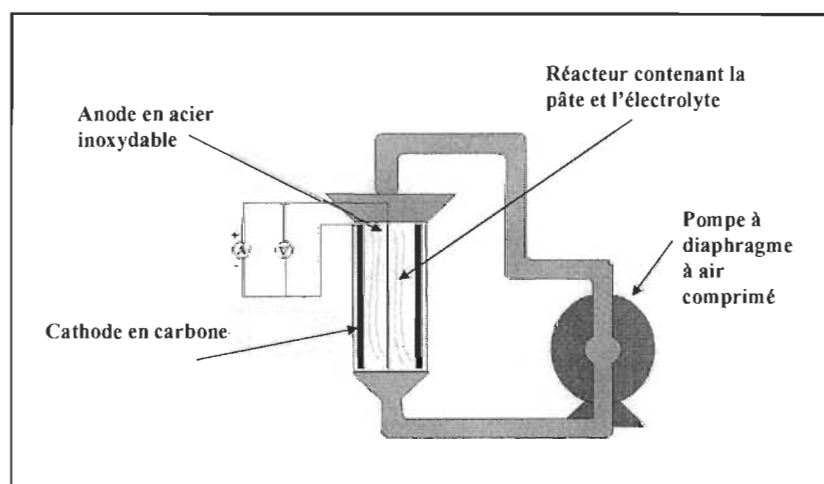


Figure 3.1 : Cellule électrolytique de délignification

La pompe utilisée est le Model M8 Metal de la compagnie Wilden. Il s'agit d'une pompe à double diaphragme opérée avec de l'air comprimé. Le modèle choisi permet de pomper des solutions contenant des solides de grosseur allant jusqu'à $\frac{1}{4}$ po. Les principaux matériaux qui composent cette pompe sont de l'aluminium, un moulage de fer, de

l'acier inoxydable ou de l'alliage Hastelloy. La structure du bloc central de la pompe est essentiellement constituée de polypropylène. Les diaphragmes et les balles de valves sont composés de Wil-FlexTM, alors que le joint d'étanchéité est en Teflon. Le choix de ces matériaux a été fait en fonction des conditions de température, de réactivité chimique, d'abrasion et de flexibilité du système électrolytique. Le débit maximal supporté par cette pompe est de 155 gpm et il peut être contrôlé par le taux d'air comprimé entrant dans la pompe. Le débit ou le volume peut être fixé en comptant le nombre de courses par minute.

3.1.2 Description du générateur de courant

La source de courant utilisée pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction électrolytique provient d'un générateur RAPID DC power supply. Ce générateur fournit un courant continu et permet de maintenir l'intensité du courant pendant toutes les expérimentations. Les données spécifiques du générateur sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Données spécifiques du générateur de courant

AC input	DC output
110 Volts	12 Volts
10 Ampères	25 Ampères
60 Hz	300 kW
Phase 1	Courant continu

3.1.3 Types de pâtes

Pour toutes les expérimentations, une pâte kraft de résineux et une pâte kraft de feuillus ont été utilisées. La pâte de résineux employée provient de l'usine Wayagamack de la compagnie Abitibi Consolidated à Trois-Rivières. Cette pâte écrue est constituée d'environ 60 à 80% d'épinette et le reste de feuillus. Quant à la pâte de feuillus, elle provient de la compagnie Domtar à Windsor. Pendant toute la durée du projet, ces pâtes

ont été réfrigérées à une température de 5 °C. Les propriétés de ces deux pâtes sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Propriétés des pâtes écrues

	Pâte de résineux	Pâte de feuillus
Indice kappa	26.5	15.5
Blancheur (% ISO)	27.5	35.0
Viscosité (cP)	27.7	39.8

3.1.4 Produits chimiques utilisés

Le tableau 3.3 montre les principales caractéristiques des produits chimiques utilisés dans le cadre du présent travail.

Tableau 3.3 : Produits chimiques utilisés

<i>Produit</i>	<i>Provenance</i>	<i>Concentration</i>	<i>Utilisation</i>
Ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$	ALDRICH Cas # [13746-66-2]	3 mM	Catalyseur et électrolyte pour délignification
Polyoxométalate de vanadium POM $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot H_2O$	USDA-Forest Product Laboratories, University Madison, WI	0.25 mM 1 mM	Catalyseur et électrolyte pour délignification
MTBHQ Mono- <i>tert</i> -butylhydroquinone	ALDRICH Cas # [1948-33-0]	0.1% à 0.5%	Protecteur de viscosité
TBHP <i>Tert</i> -butylperhydroxyle	ALDRICH Cas # [75-91-2]	0.1% à 0.5%	Protecteur de viscosité
BHA 2,[3]- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyanisole	ALDRICH Cas # [25013-16-5]	0.1% à 0.5%	Protecteur de viscosité
BHT 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol	ALDRICH Cas # [128-37-0]	0.1% à 0.5%	Protecteur de viscosité

3.2 MÉTHODES

La figure 3.2 illustre de façon générale les étapes suivies lors d'une délignification électrocatalytique.

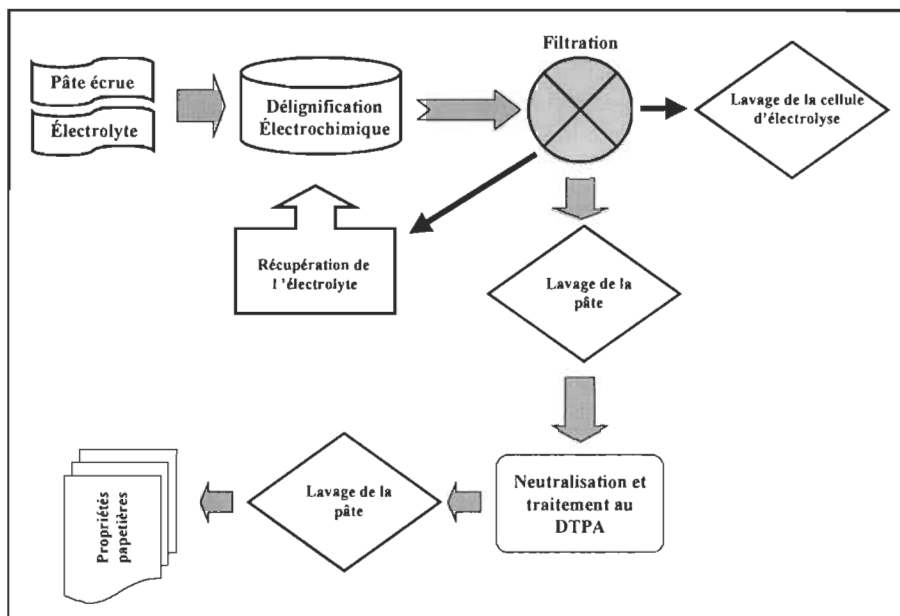


Figure 3.2 : Étapes générales d'une délignification électrocatalytique

Chaque étapes sont décrites dans les paragraphes qui suivent avec une description spécifique pour tous les types de catalyseurs utilisés soit :

- Délignification électrocatalytique avec $K_3Fe(CN)_6$
- Délignification électrocatalytique avec $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12 H_2O$
- Délignification électrocatalytique avec $K_3Fe(CN)_6$ avec ajout de protecteur de viscosité.

3.2.1 Préparation de la pâte écrue

Pour toutes les expériences de délignification électrocatalytique, les quantités et la préparation de la pâte sont les mêmes. Pour chaque essai, la consistance de la pâte est maintenue à 2 %. La consistance de la pâte est définie par la masse de matière anhydre par 100 grammes de pâte humide. Cette mesure est réalisée par gravimétrie selon la méthode standard D.16 de l'ATCPP (équation 3.1).

$$C = (W_1 - W_2)/W_3 \quad [3.1]$$

où C est la consistance, W_1 la masse anhydre de la pâte et du filtre utilisé, W_2 est la masse anhydre du filtre et W_3 est la masse initiale de la pâte humide.

La pâte humide est d'abord mélangée pendant environ 2 minutes à l'électrolyte dans un bécher afin d'obtenir la consistance de 2 % ainsi que de l'homogénéiser avant son introduction dans le réacteur. Lorsque la pâte est dans le réacteur, la pompe est démarrée et le nombre de courses effectuées par la pompe est calculé avant d'appliquer le courant (pour une période d'environ 2 minutes).

3.2.2 Lavage de la pâte et propriétés papetières

Les lavages et les propriétés papetières de chaque électrolyse s'effectuent de la même façon. Voici une description de ces étapes générales.

Lavage de la pâte

Après chaque électrolyse, la pâte est filtrée et le filtrat (c'est-à-dire l'électrolyte) est récupéré afin de le réutiliser pour d'autres expériences. Le catalyseur sous forme réduite peut être à nouveau acheminé dans le réacteur électrolytique pour régénérer la forme oxydée. L'effet de la récupération de l'électrolyte est expliqué à la section 3.2.4.2 et les résultats exposés à la section 4.2.2. La pâte filtrée est lavée à deux reprises avec 2 litres d'eau déminéralisée à chaque lavage. Ce premier lavage permet de diminuer l'alcalinité de la pâte kraft avant de la neutraliser.

À la suite des lavages, la pâte est traitée avec une solution contenant 0.25 % de DTPA et du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Le but de ce traitement est de séquestrer les ions métalliques encore présents dans la pâte après les lavages (action du DTPA) et de neutraliser la pâte à $\text{pH} \approx 6,5$ (action du métabisulfite). Le traitement s'effectue sous agitation

à une consistance de 2 % pendant une période de 2 à 3 minutes. Une filtration et un dernier lavage sont réalisés avant de déterminer les propriétés papetières.

Propriétés papetières

Les propriétés mécaniques sont déterminées sur des feuilles de papier fabriquées conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de la section technique de l'Association canadienne des pâtes et papiers (ATCPP). Les normes suivantes ont été utilisées pour caractériser nos pâtes :

Épaisseur : Norme D.4 ATCPP

Grammage : Norme D.3 ATCPP

Volume massique : Norme D.4 ATCPP

Indice de déchirure : Norme D.9 ATCPP

Résistance à l'éclatement : Norme D.8 ATCPP

Longueur de rupture : Norme D.6H ATCPP

Blancheur : Méthode d'essais normalisées E.1 ATCPP

Couleur L^* , a^* , b^* : Méthode d'essais normalisées E.5 ATCPP

Opacité : Méthode d'essais normalisées E.2 ATCPP

Méthodes standards

Viscosité

La méthode standard G 24 P ATCPP a été utilisée pour déterminer la viscosité de la pâte. Cette méthode permet de dissoudre la cellulose à l'aide du cupriéthylènediamine 1.0 M (CED). La viscosité est mesurée sur des échantillons de pâte dont la siccité est préalablement mesurée. Le calcul de la viscosité s'effectue selon l'équation suivante :

$$V = C \times t \times 1,052 \quad [3.2]$$

Où V = viscosité

C = constante du viscosimètre utilisé

T = temps écoulé en seconde

Indice kappa

La méthode standard G 18 ATCPP est utilisée pour déterminer l'indice kappa de la pâte ou le contenu résiduel en lignine. L'indice kappa est défini comme étant le nombre de mL d'une solution de permanganate de potassium (0.1 N) consommé par 1 g de pâte à 25 °C. Le résultat est ensuite corrigé à 50 % de la consommation en utilisant un facteur de correction empirique. Le calcul de l'indice se fait donc en deux étapes (équation 3.3 et 3.4)

$$a) \quad v = \frac{(b-a) \times M}{0.1} \quad [3.3]$$

où v = volume en mL de permanganate de potassium consommé
 b = volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage de référence
 a = volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage de l'échantillon
 M = molarité exacte du thiosulfate de sodium

$$b) \quad K = \frac{v \times f}{w} \quad [3.4]$$

où K = l'indice kappa
 v = volume en mL de permanganate de potassium consommé
 f = facteur de correction pour 50 % de la consommation de permanganate
 w = poids de la pâte sèche de l'échantillon, en g.

3.2.3 Délignification électrocatalytique avec le $K_3Fe(CN)_6$

3.2.3.1 Préparation de l'électrolyte

Pour chaque électrolyse catalysée par le ferricyanure, la solution d'électrolyte était préparée à l'avance. Elle se compose de 0.5 M de NaOH et de 3 mM de $K_3Fe(CN)_6$. L'électrolyte est entreposé dans un contenant de 4 L à la température ambiante.

3.2.3.2 Expérimentations avec le $K_3Fe(CN)_6$

Pour chaque électrolyse catalysée par le ferricyanure de potassium, les deux types de pâtes écruës ont été utilisées. La cellule possède une capacité de 1250 mL, la consistance du mélange électrolyte et pâte était de 2%. La vitesse de la pompe est maintenue à 60 pulsations/min. Les paramètres étudiés sont l'influence de la densité de courant, du temps d'électrolyse sur la viscosité, l'indice kappa et le niveau de blancheur (% ISO). Le tableau 3.4 montre les valeurs de la densité de courant et du temps d'électrolyse appliqués sur les deux pâtes kraft écruës.

Tableau 3.4 : Paramètres expérimentaux du système catalysé par $K_3Fe(CN)_6$

30 minutes	60 minutes	90 minutes
5 mA/cm ²	5 mA/cm ²	5 mA/cm ²
15 mA/cm ²	15 mA/cm ²	15 mA/cm ²
25 mA/cm ²	25 mA/cm ²	25 mA/cm ²

3.2.4 Délignification électrocatalytique avec le $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12 H_2O$

Dans la seconde partie de notre étude, le catalyseur de ferricyanure de potassium fut remplacé par un catalyseur POM de vanadium, le $K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot 12 H_2O$. L'influence du pH, de la récupération de l'électrolyte et de la concentration du catalyseur ont été étudiés en fonction de la viscosité, de l'indice kappa et du % ISO.

3.2.4.1 Effet du pH

Pour prévoir le comportement du POM dans notre système électrolytique, différents pH ont été étudiés en premier lieu. Les mesures de la viscosité, de l'indice kappa et du %ISO ont été déterminées lorsque 1 mM de catalyseur POM a été ajouté à la pâte. Les pH 12, 7.6 et 7 ont été étudiés. Le pH 12 est obtenu sans aucun ajustement. La consistance de 2% est obtenue en ajoutant une solution électrolyte de NaOH 0.5 M. Pour le

pH \approx 7.6, celui-ci a été ajusté par l'ajout d'une quantité de H_2SO_4 1M avant l'électrolyse. Aucun ajustement n'a été réalisés par la suite. Quant au pH de 7, il a été maintenu pendant toute l'électrolyse par l'ajout continu de H_2SO_4 1M.

Pour cette série, l'électrolyte est préparé au début de chaque expérimentation. Il se compose de 15 à 30 mL de NaOH 1M neutralisé par du H_2SO_4 1M jusqu'à un pH entre 7 et 8 et du catalyseur POM. La concentration du POM est différente d'une expérience à l'autre car il s'agit de l'électrolyte récupéré. Ces expérimentations ont été divisées en deux sections et les conditions expérimentales sont présentés au tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Étude du pH avec la présence du catalyseur POM

No. Expérience	Composition de l'électrolyte	Densité de courant (mA/cm^2)	Temps d'électrolyse (min)
#1	0.25 mM POM pH initial \approx 7-8*	25	60
#2	Récupération du #1 pH initial \approx 7-8*	25	60
#3	Récupération du #2 pH initial \approx 7-8*	25	60
#4	0.25 mM POM pH initial \approx 7-8 ¹	25	60
#5	Récupération du #4 Lavage initial de la pâte ²	25	60
#6	Récupération du #5 Lavage initial de la pâte ²	25	60

*Le pH pour les expériences 1 à 3 est ajusté seulement en début d'électrolyse;

¹Le pH de l'expérience #4 est ajusté entre 7 et 8 pendant toute l'électrolyse;

²La pâte est lavée à l'eau déminéralisée avant l'électrolyse des expériences #5 et #6. Elle est lavée et filtrée jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus basique (indicateur de phénolphtaléine). Pour le premier lavage, 2 litres d'eau chaude ont été utilisés et par la suite, 1 litre d'eau froide.

Dans le tableau précédent, on peut constater que la concentration du catalyseur diffère d'une expérience à l'autre mais pour les expériences #1 à #3, le pH est ajusté entre 7 et 8 en début d'électrolyse seulement sur une solution électrolyte récupérée. Pour l'expérience #4, le pH de la pâte est ajusté à 7-8 avec H_2SO_4 1 M pour compenser

l'alcali qui se libérait graduellement de la pâte durant l'électrolyse. De plus, pour l'expérience #4, la solution de catalyseur/électrolyte est fraîchement fabriquée à une concentration de 0.25 mM de POM. Aux expériences #5 et #6, la solution électrolyte/catalyseur est une récupération de l'expérience #4. De plus, afin d'éviter d'ajuster le pH pendant l'électrolyse, la pâte a été préalablement lavée. Le lavage a pour but d'enlever l'alcali résiduel (NaOH) de la pâte kraft écrue. La pâte est donc lavée avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus basique. La basicité est vérifiée avec un indicateur de phénolphthaléine. La pâte est lavée alternativement avec deux litres d'eau chaude ($\approx 90^\circ\text{C}$) et un litre d'eau froide. Le potentiel indiqué par le générateur de courant tout au long de ces expérimentations se situe entre 15-22 volts.

3.2.4.2 Effet de la récupération de l'électrolyte

Après une heure d'électrolyse, la solution et la pâte sont récupérées. La perte de solution dans la pompe et la cellule est estimée à environ 25 %. La solution est filtrée sur un entonnoir Büchner pour séparer la pâte de l'électrolyte, l'électrolyte récupéré sert aux expériences subséquentes.

Lorsque l'on démarre une électrolyse avec une solution électrolyte récupérée, on ajuste la consistance de la pâte à 2 % avec l'électrolyte récupérée et le pH est à nouveau ajusté avec du NaOH ou du H_2SO_4 . Les conditions opératoires qui ont été utilisés avec de l'électrolyte récupéré sont les suivantes :

Densité de courant :	5 mA/cm ²
Temps d'électrolyse :	30 minutes
Concentration initiale [POM] :	1 mM
Consistance de la pâte :	2%

La viscosité, l'indice kappa et le % ISO ont été mesurés jusqu'à la deuxième récupération de l'électrolyte.

3.2.4.3 Effet de la concentration

Les concentrations de catalyseur POM qui ont été étudiées sont de 1mM et de 0.25 mM. Seul le taux de délignification a été mesuré (indice kappa). Le tableau 3.6 présente l'effet de la concentration du catalyseur.

Tableau 3.6 Étude de la concentration du catalyseur POM

Concentration du catalyseur POM (mM)	Temps d'électrolyse (min)	Densité de courant (mA/cm ²)	pH
0.25	60	25 ±2.5	7-8
1.00	60	25 ±2.5	7-8

3.2.5 Agents protecteur de viscosité

L'ajout d'un agent protecteur de viscosité à l'électrolyte et au catalyseur de ferricyanure de potassium a été étudié. Dans un premier temps, des concentrations équivalentes à 0.5 % de BHA, BHT, MTBHQ et TBHP ont été ajoutées distinctement sur les pâtes kraft de résineux et ensuite de feuillus afin de vérifier lequel de ces quatre agents est plus efficace sur chaque pâte. Par la suite, un design expérimental a été établi avec l'agent protecteur le plus efficace pour la pâte de résineux. Les paramètres du design expérimental sont présentés à la section 3.2.5.2.

3.2.5.1 Mode opératoire de l'électrolyse

Les conditions expérimentales des électrolyses sont les suivantes :

Concentration du protecteur :	0.5 %
Concentration du K ₃ Fe(CN) ₆ :	3 mM
Temps d'électrolyse :	30 minutes
Densité de courant :	25 mA/cm ²

La solution d'électrolyte se compose de $K_3Fe(CN)_6$ à 3 mM et de NaOH à 0.5 M. Cette solution est la même que celle préparée pour les expériences catalysées avec le ferricyanure de potassium. Par contre, pour cette série d'expériences, les agents protecteur sont ajoutés à l'électrolyte et à la pâte avant d'être introduits dans la cellule.

Afin de d'assurer une bonne dissolution des agents protecteur, le mélange est agité pendant environ 5 minutes. Pour la suite des étapes, les mêmes séries d'expérimentations ont été effectuées pour l'électrolyse et les lavages que celles réalisées pour le système catalysé au ferricyanure de potassium.

3.2.5.2 Design expérimental pour pâte de résineux

Le modèle de design expérimental qui a été choisi est de type composite centré. Le point central est répété 4 fois afin de mesurer la répétitivité des échantillonnages. La répétition de l'expérience permet de faire une estimation de l'erreur expérimentale. Le modèle comporte 12 expériences soit 12 points qui tentent de relier les variables dépendantes aux variables indépendantes. Les valeurs codées sont utilisées pour la compilation des données. C'est à l'aide du logiciel informatique Statgraphic Plus 3.0 pour Windows, que le design RSM et l'analyse de régression a été réalisé. Dans le plan cartésien, les valeurs codées se retrouvent distribuées tel qu'illustrées à la figure 3.3.

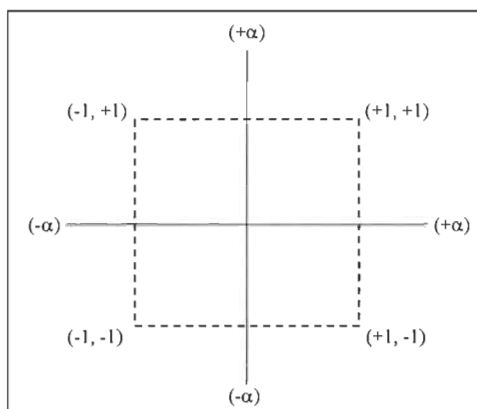


Figure 3.3 : Distribution cartésienne des valeurs codées du design expérimental

Le design composite centré échantillonnera 4 fois le point (0, 0) ainsi qu'une combinaison de toutes les valeurs situées sur la boîte en extrapolant jusqu'au valeurs $+\alpha$ et $-\alpha$. La variable dépendante Y (viscosité, indice kappa ou % ISO) sera mesurée pour des valeurs de X choisies (X_1 = densité de courant et X_2 = concentration de protecteurs de viscosité).

L'analyse des variables indépendantes sur les variables dépendantes selon le modèle de régression écrit à l'équation 3.5.

$$Y_i = f(X_1, X_2) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \dots + \varepsilon \quad [3.5]$$

Les paramètres $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ sont les coefficients de régression du modèle. L'erreur résiduelle (ε) est la fluctuation aléatoire non observable attribuable à un ensemble de facteurs ou de variable non pris en considération dans le modèle. Tout comme dans le cas de la régression linéaire simple, la méthode des moindres carrés s'avère un outil fiable pour obtenir les estimations des différents paramètres du modèle de régression multiple. Toutefois, le système d'équations devient rapidement lourd à résoudre. Pour cette raison, une étude de régression multiple ne peut s'effectuer dans la plupart des cas, sans avoir recours à un ordinateur. Pour évaluer la qualité de l'ajustement linéaire de l'équation de régression entre variable dépendante Y et l'ensemble des variables indépendantes, on a recours au coefficient d'explication, noté R^2 . Sa définition est analogue à celle utilisée en régression linéaire tel que l'indique l'équation 3.6 :

$$R^2 = SCR/SCT \quad [3.6]$$

D'où SCR est la somme des carrés due à la régression et SCT est la somme des carrés totaux. R^2 se situe toujours entre 0 et 1 inclusivement. Plus le coefficient est près de 1, plus la fluctuation des variables dépendantes autour de la moyenne est expliquée par les variables indépendantes. De plus, le coefficient de corrélation R doit tendre vers l'unité pour une meilleure corrélation entre les variables. Le design expérimental nous a permis de prédire le comportement des variables dépendantes tel que la viscosité, l'indice kappa

et le niveau de blancheur en fonction des variables indépendantes, c'est-à-dire la densité de courant appliquée et la concentration de l'agent protecteur. Le tableau 3.7 montre les bornes pour les deux variables indépendantes.

Tableau 3.7 : Variables indépendantes du modèle statistique

Variables indépendantes	Valeur limite (-α)	Valeur minimale (-1)	Valeur centrale (0)	Valeur maximale (+1)	Valeur limite (+α)
Densité de courant (mA/cm²)	0.86	5	15	25	29.1
Concentration (%)	0.018	0.1	0.3	0.5	0.58

Les 12 expériences du tableau 3.8 ont été réalisées afin de concevoir le modèle statistique désiré.

Tableau 3.8 : Design expérimental

# Expérience	Densité courant	Concentration du protecteur
1	15.0	0.3
2	29.1	0.3
3	15.0	0.3
4	5.0	0.1
5	0.86	0.3
6	5.0	0.5
7	15.0	0.3
8	15.0	0.02
9	15.0	0.58
10	25.0	0.1
11	15.0	0.3
12	25.0	0.5

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 FERRICYANURE DE POTASSIUM : $K_3Fe(CN)_6$

4.1.1 Pâte kraft de résineux

La pâte kraft écrue de résineux utilisée pour les expériences a été obtenue de Abitibi-Consolidated division Wayagamack de Trois-Rivières. Le tableau 4.1 présente le niveau de dégradation de la cellulose, la délignification de la pâte et le degré de blanchiment en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse.

Tableau 4.1 : Dégradation de la cellulose, de la lignine et blanchiment d'une pâte de résineux

KRAFT RÉSINEUX	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>5 mA/cm²</i>	<i>5 mA/cm²</i>	<i>5 mA/cm²</i>
30 minutes	16.4	17.0	5.8
60 minutes	20.9	20.0	5.8
90 minutes	30.3	23.8	6.9
	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>15 mA/cm²</i>	<i>15 mA/cm²</i>	<i>15 mA/cm²</i>
30 minutes	24.4	17.0	5.8
60 minutes	28.6	21.5	7.3
90 minutes	33.1	24.2	8.0
	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>25 mA/cm²</i>	<i>25 mA/cm²</i>	<i>25 mA/cm²</i>
30 minutes	42.5	32.1	11.6
60 minutes	51.2	55.9	15.6
90 minutes	56.5	57.4	18.5
120 minutes	58.5	61.5	25.1

4.1.1.1 Effet sur la viscosité

La densité de courant et le temps d'électrolyse ont été d'abord étudiés en rapport avec la viscosité de la pâte kraft écrue de résineux. La figure 4.1 montre les changements de viscosité de la pâte en fonction du temps d'électrolyse.

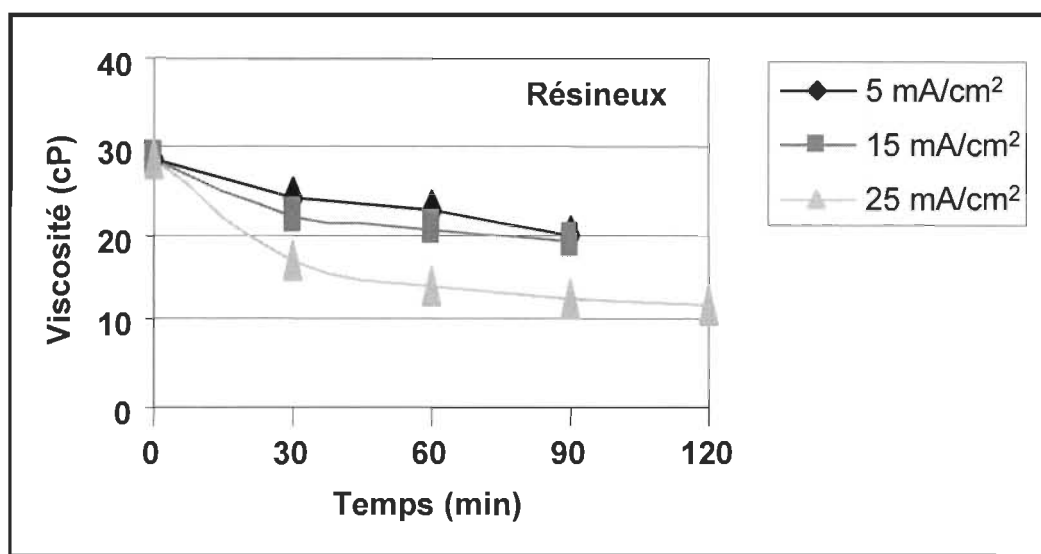


Figure 4.1 : Viscosité en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux

On constate que la viscosité diminue lorsque la densité de courant et le temps d'électrolyse augmentent. À une densité de courant élevée, l'oxygène est produit en plus grande quantité et la formation des ions ferricyanure de potassium augmente. Ces deux réactifs favorisent la formation de radicaux libres sur les chaînes carbonées et engendrent une série d'oxydation qui a pour conséquence de diminuer le DP de la cellulose (diminution de la viscosité).

Puisqu'un de nos objectifs est de conserver la viscosité, un temps d'électrolyse plus court et une densité de courant plus faible seront utilisés pour la poursuite de notre étude. La viscosité ne constitue pas le seul paramètre vérifié, puisque l'électrolyse vise la déli-gnification, l'indice kappa devient un paramètre important à déterminer.

4.1.1.2 Effet sur l'indice kappa

Comme pour la section précédente, l'indice kappa a été mesuré sur la même pâte afin d'établir l'efficacité de la délignification. La figure 4.2 illustre les résultats obtenus.

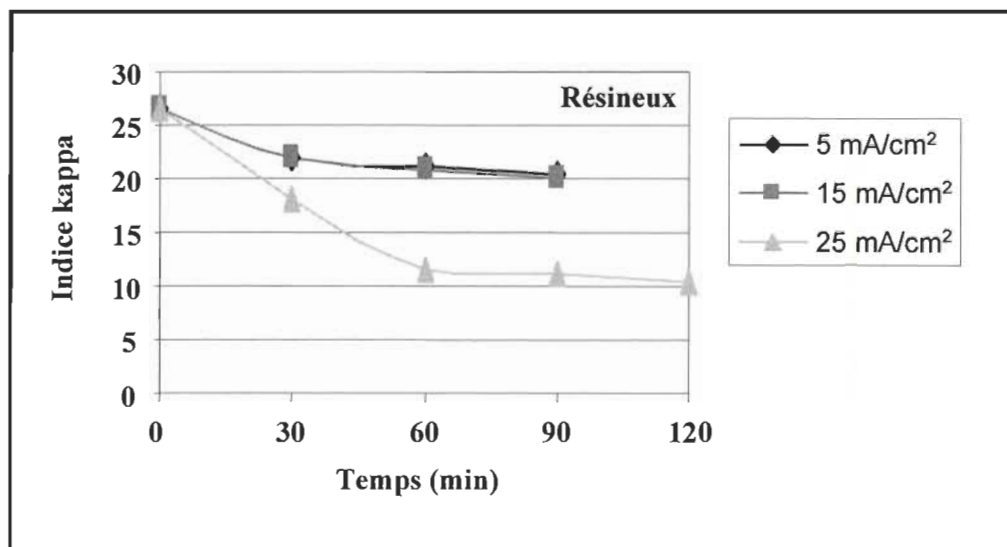


Figure 4.2 : Indice kappa en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux

Les mesures effectuées pour déterminer l'indice kappa sur la pâte de résineux montrent qu'une faible application du courant diminue légèrement la présence de lignine sur la pâte pour les faibles densités de courant. On remarque par ailleurs que cette diminution est beaucoup plus importante pour une application de courant plus forte.

Bien que la délignification soit plus élevée pour une grande densité de courant, on peut remarquer que la baisse importante de l'indice kappa est obtenue après 30 minutes d'électrolyse pour les plus petites densités de courant et de 60 minutes pour une densité de 25 mA/cm². Comme pour la viscosité, on peut expliquer l'importante diminution de l'indice kappa pour la densité de courant élevée, par la plus grande présence des réactifs oxygène et ferricyanure de potassium dans notre système, ce qui accélère l'oxydation de la lignine.

4.1.1.3 Effet sur le niveau de blancheur

Le niveau de blancheur est un paramètre relié à la quantité de lignine présente dans la pâte et par conséquent à l'indice kappa. La figure 4.3 illustre le niveau de blancheur en fonction du temps d'électrolyse.

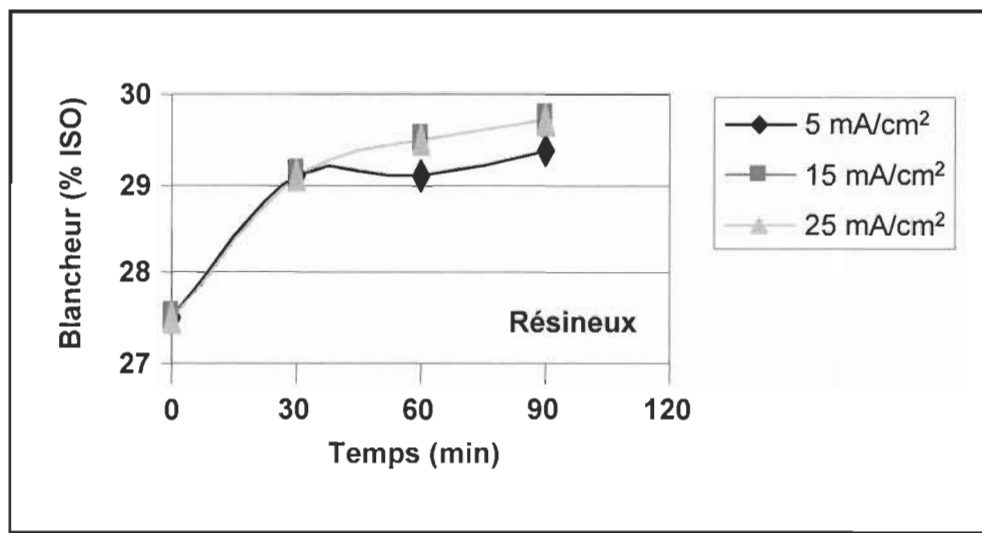


Figure 4.3 Blancheur en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux

Nous pouvons constater que la blancheur augmente avec le temps d'électrolyse quelque soit la densité de courant, cela va de pair avec la délignification. Tel que mentionné à la section précédente, on remarque une diminution de la lignine qui se traduit également par une augmentation du niveau de blancheur de la pâte.

Après 30 minutes de réaction, le niveau de blancheur atteint pratiquement son maximum. Pour des faibles niveaux de blancheur, comme pour notre pâte kraft de résineux, l'augmentation obtenue est considérée comme très faible. Notre système influençant très peu la blancheur de la pâte, le choix des conditions expérimentales ne se fera qu'en fonction de la viscosité et de l'indice kappa.

4.1.2 Pâte kraft de feuillus

La pâte kraft écrue de feuillus utilisée pour la partie suivante de notre étude est celle de la compagnie Domtar de Windsor au Québec. Les mêmes types d'expérimentations que sur la pâte de résineux ont été réalisées. Les paramètres étudiés étaient la viscosité, l'indice kappa et le niveau de blancheur (% ISO) en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse. Le tableau 4.2 montre les taux de dégradation de la cellulose, de délignification et de blanchiment.

Tableau 4.2 : Dégradation de la cellulose, de la lignine et blanchiment d'une pâte de feuillus

FEUILLUS	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>5 mA/cm²</i>	<i>5 mA/cm²</i>	<i>5 mA/cm²</i>
30 minutes	41.5	28.4	26.6
60 minutes	44.5	33.6	30.6
90 minutes	44.5	37.4	35.4
	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>15 mA/cm²</i>	<i>15 mA/cm²</i>	<i>15 mA/cm²</i>
30 minutes	44.0	34.2	27.7
60 minutes	50.3	40.0	32.3
90 minutes	51.8	41.9	36.0
	% dégradation cellulose	% délignification	% blanchiment
	<i>25 mA/cm²</i>	<i>25 mA/cm²</i>	<i>25 mA/cm²</i>
30 minutes	46.2	51.0	30.9
60 minutes	51.5	54.2	34.0
90 minutes	53.8	55.5	37.7

4.1.2.1 Effet sur la viscosité

La figure 4.4 montre la viscosité de la pâte de feuillus en fonction du temps d'électrolyse. On remarque que la viscosité ne varie pratiquement pas après 30 minutes

d'électrolyse peu importe le densité de courant appliquée. La réduction de la viscosité est donc indépendante du courant appliquée et du temps d'exposition au courant. Une densité de courant de 5 mA/cm^2 et un temps de 30 minutes sont donc recommandés afin de diminuer les coûts énergétiques.

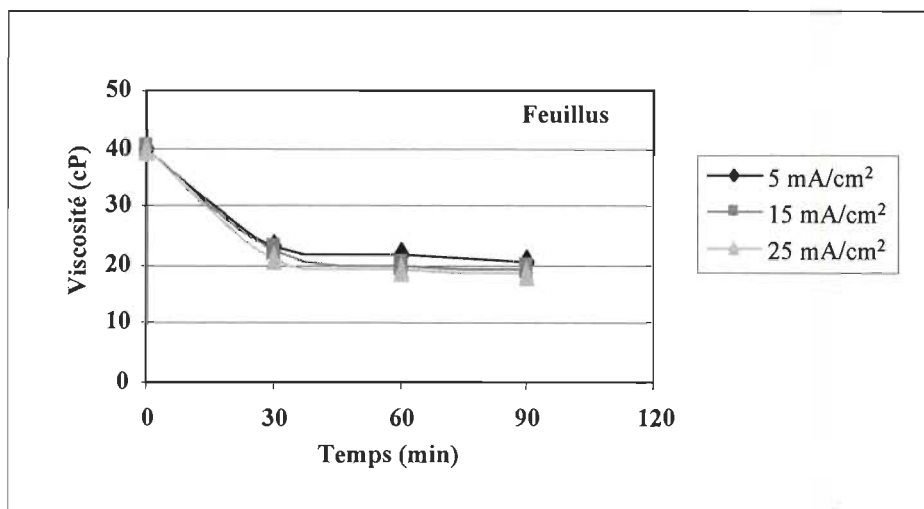


Figure 4.4 : Viscosité en fonction du temps d'électrolyse pour un résineux

4.1.2.2 Effet sur l'indice kappa

La figure 4.5 montre les résultats de l'indice kappa en fonction du temps d'électrolyse pour une pâte kraft de feuillus.

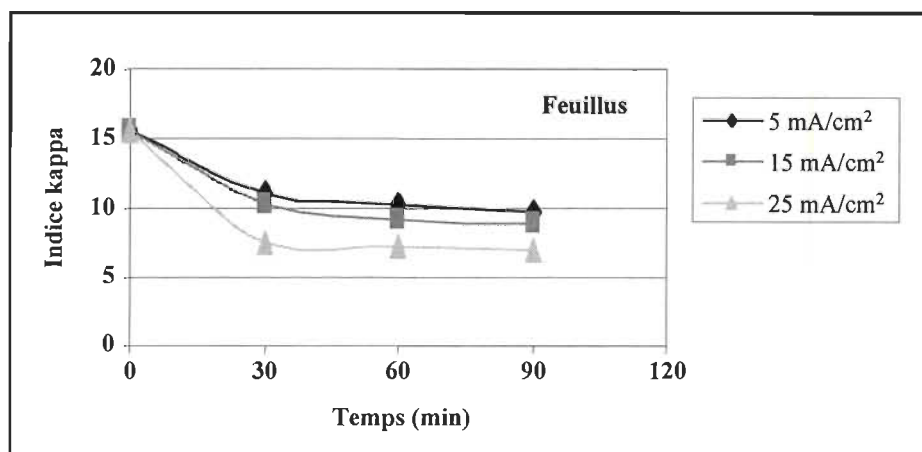


Figure 4.5 : Indice kappa en fonction du temps d'électrolyse pour un feuillus

La délignification augmente avec la densité de courant mais après trente minutes celle-ci atteint un plateau quelle que soit la densité de courant appliquée. La densité de courant influence de façon plus marquée la délignification du bois feuillus comparativement à un résineux (figure 4.2).

4.1.2.3 Effet sur le niveau de blancheur

La figure 4.6 présente le niveau de blancheur (% ISO) en fonction du temps d'électrolyse pour une pâte de feuillus.

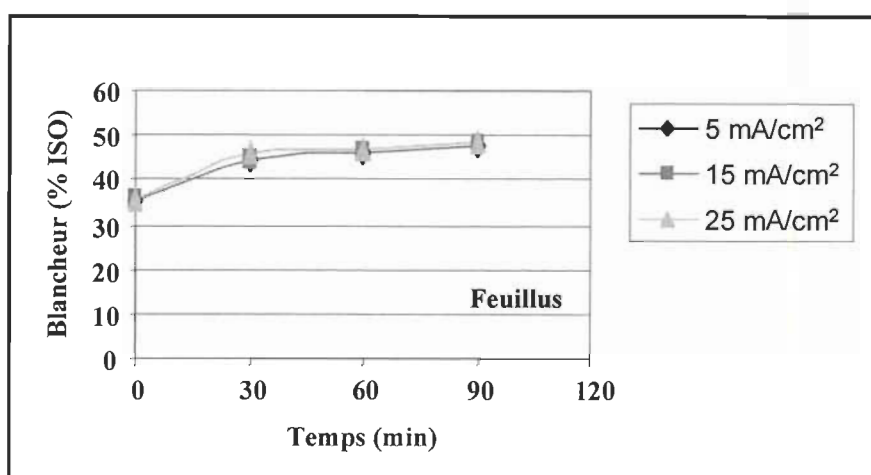


Figure 4.6 : Blancheur en fonction du temps d'électrolyse pour un feuillus

Le niveau de blancheur de notre pâte augmente avec la densité de courant et le temps d'électrolyse. Un gain d'environ 10 points ISO peut être observé en fonction du temps d'électrolyse. Par contre, après trente minutes de réaction, le niveau de blancheur maximum peut être atteint. Même si à la section précédente on observait une diminution de l'indice kappa en fonction du temps et de la densité de courant (sans vraiment atteindre un plateau), les résultats observés pour le niveau de blancheur s'expliquent par le fait que les principaux groupements chromophores de la lignine sont éliminés au premier stade de la délignification électrocatalytique. Ainsi, la délignification est influencée par la densité de courant appliquée et son temps d'application alors que le niveau de blancheur ne subit pas cette influence de manière aussi importante.

On constate qu'il y a peu de variations dans le niveau de blancheur en fonction du temps et de la densité de courant après trente minutes, nous n'avons donc pas considéré le niveau de blancheur comme un critère important dans le choix des conditions expérimentales.

4.1.3 Effet sur la dégradation de la pâte

Notre objectif que nous voulons atteindre avec une délignification électrocatalytique est une diminution du taux de lignine de 50%. Ce taux est équivalent au procédé de délignification à l'oxygène. La figure 4.7 nous montre le pourcentage de délignification obtenu sur les deux pâtes.

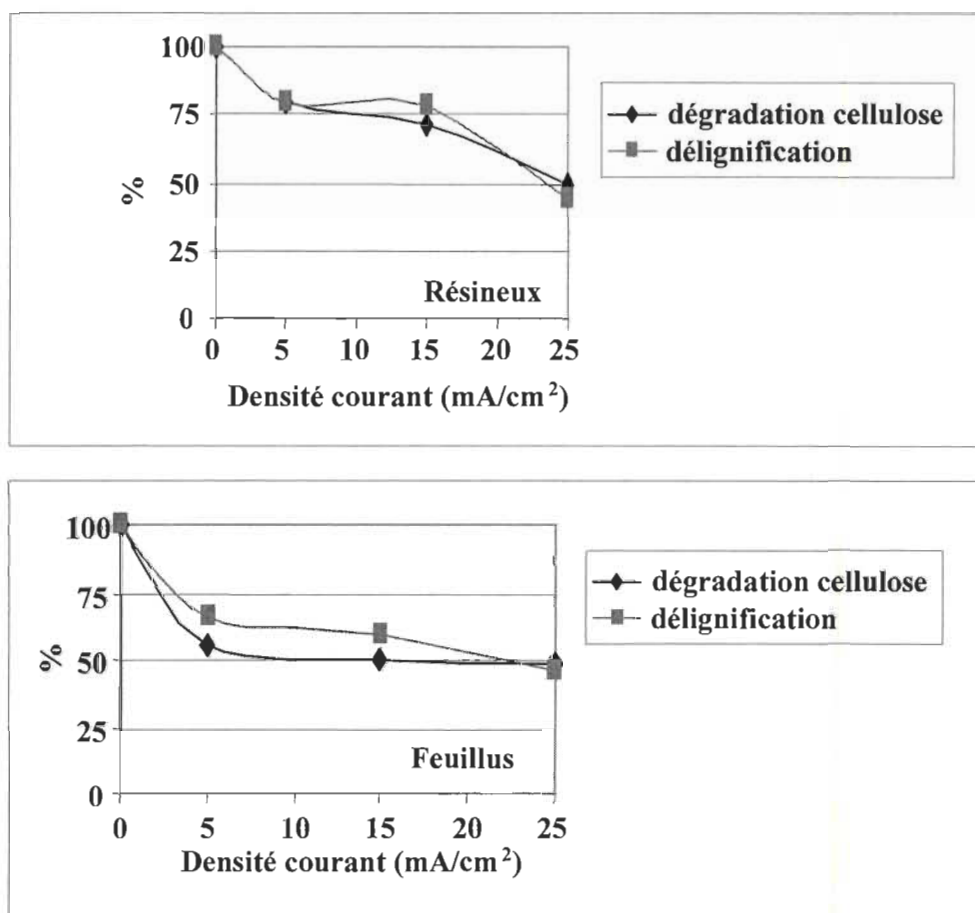


Figure 4.7 : Dégradation en fonction de la densité de courant

Comme nous pouvons le constater, la réactivité des deux espèces est différente. Pour un même taux de délignification, la pâte de résineux résiste mieux à la dégradation de la cellulose.

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose des espèces feuillus diminue plus rapidement avec la densité de courant. Les réactions d'oxydation entre les chaînes cellulosiques de faible DP et l'oxygène occasionnent instantanément une diminution de la viscosité. Il est également possible que les ions ferricyanure du catalyseur attaquent les chaînes de cellulose [6]. De plus, on remarque que le % dégradation atteint vite un plateau. On pourrait expliquer la dégradation de la cellulose des espèces de résineux un peu de la même façon. Pour cette espèce, la dégradation devient plus évidente lorsque de fortes densité de courant sont appliquées. Le DP de la cellulose des espèces résineuses étant plus grand, la cellulose résiste mieux à l'attaque. L'augmentation de la densité de courant engendre davantage de réactifs. L'oxygène étant de plus en plus présent, il attaque plus facilement les chaînes cellulosiques. La possibilité que les ions ferricyanures réagissent est également pris en considération.

Quant à la délignification, puisque la structure de la lignine diffère d'une espèce à l'autre, on peut constater que la lignine provenant des espèces feuillues s'oxyde plus rapidement que celle provenant d'espèces résineuses. Les monomères qui composent la lignine sont reliés entre eux par divers types de liens éther et carbone-carbone. Comme ces derniers sont très résistants aux attaques chimiques, il est accepté que la fragmentation de la lignine est principalement le résultat de la rupture de liaison éther, tout particulièrement aux positions α et β . Les unités de syringyle de la lignine de bois dur sont fortement éthérifiées ce qui explique que la lignine de feuillus résiste moins bien aux attaques chimiques.

Les résultats montrent également que l'évolution de la délignification pour les deux espèces (feuillue et résineuse) suit la dégradation de la cellulose. Le procédé n'est donc pas sélectif. Pour obtenir une délignification comparable à un procédé conventionnel à

l'oxygène, c'est-à-dire de 50%, la dégradation de la cellulose est elle aussi du même ordre, soit de 50%.

Afin d'améliorer cette sélectivité, l'ajout d'un agent protecteur de viscosité dans le système a été étudié. Les résultats de cette étude sont présentés à la section 4.4. Les conditions de la délignification électrocatalysée par le ferricyanure de potassium dans notre réacteur sont les suivantes :

- Densité de courant : 25 mA/cm²
- Temps d'électrolyse : 60 minutes
- [K₃Fe(CN)₆] : 3 mmol/L
- [NaOH] : 0.5 M

En deçà ou au-delà de ces conditions, la délignification est moins grande que la dégradation de la cellulose ou légèrement plus forte.

4.2 CATALYSEUR POM DE VANADIUM K₅[SiVW₁₁O₄₀]•12 H₂O

Les complexes de polyoxométhalates sont utilisés pour remplacer le catalyseur de ferricyanure de potassium dans notre système. L'objectif principal de l'utilisation de ces complexes est d'accroître l'efficacité et la sélectivité du procédé de délignification

4.2.1 Effet du pH sur le taux de délignification

La figure 4.8 présente l'efficacité du catalyseur (K₅[SiVW₁₁O₄₀]•12 H₂O) dans notre système. Les résultats nous montre que le catalyseur est efficace en milieu neutre (pH 7 et pH 7.6) et en milieu alcalin (pH 12).

Les résultats nous montrent que le pH joue effectivement un rôle important sur l'efficacité du POM. Bien que la délignification conventionnelle à l'oxygène exige des conditions d'alcalinité pour énoniser les groupements phénoliques de la lignine, on re-

marque qu'avec la présence d'un catalyseur de POM à pH 7 avec ajustement, la diminution de l'indice kappa ne requiert pas les conditions d'alcalinité. À ce pH, le potentiel redox du POM est suffisamment positif pour oxyder la lignine et suffisamment négatif pour que sa réoxydation avec l'oxygène moléculaire se produise.

De plus, le pH neutre offre l'avantage tant recherché, il élimine la dégradation de la cellulose (pH alcalin) ou l'hydrolyse de la cellulose (pH acide). Dès que le pH augmente au-dessus de 8, le complexe POM devient inactif. La viscosité n'a pas diminué significativement pour le pH 7. Quant au niveau de blancheur, on ne remarque que de très faibles améliorations malgré la diminution de l'indice kappa.

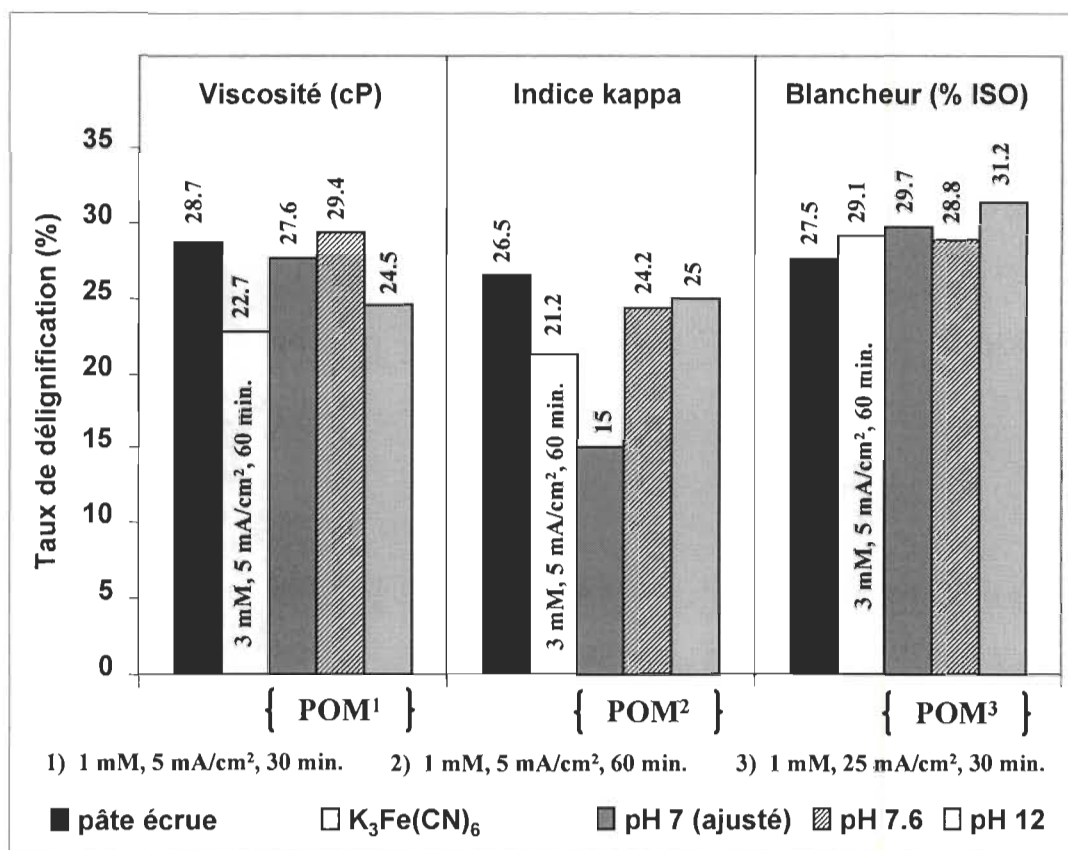


Figure 4.8 Effet du pH sur une délignification catalysée par un POM sur une pâte de résineux

Le tableau 4.3 présente une seconde série d'expérimentation sur l'effet du pH de la délignification.

Pour la série A, le pH de la pâte a été ajusté entre 7 et 8 en début d'électrolyse seulement. Puisque la pâte kraft est encore très alcaline, le pH a augmenté pendant l'électrolyse, le taux de délignification a été plus faible. En fait, le complexe POM en milieu basique ($\text{pH} > 8$) n'est pas sous sa forme active parce que le vanadium à ce pH ne change pas d'état d'oxydation. Même si le POM n'a pas agit, une délignification est tout de même observée puisqu'en étant en milieu alcalin ($\text{pH} \approx 9$), l'oxygène généré par l'électrolyse délignifie légèrement.

Tableau 4.3: Taux de délignification en fonction du pH

	Expériences	Concentration initiale du complexe POM	pH durant électrolyse	Pourcentage de délignification
Série A	1-3	0.25 mmole/L	~ 9	$8 \pm 1\%$
Série B	4	0.25 mmole/L	7-8	$9 \pm 1\%$
	5	Solution récupérée de l'expérience 4	7-8	$13 \pm 1\%$
	6	0.5 g + Solution récupérée de l'expérience 4	7-8	$13 \pm 1\%$

Suite aux résultats de la série A, nous avons donc ajusté le pH entre 7 et 8 durant l'électrolyse avec de l'acide sulfurique 1M pour la série B. Cette procédure a créé des variations de pH brusques. Ces variations de pH rendent le complexe POM inactif pendant une partie de l'électrolyse, c'est-à-dire pendant tout le temps où le pH passe au-delà de 8. Ainsi, la délignification n'est que partielle et on observe un taux de délignification légèrement plus grand que ceux observés pour les expériences 1-3.

Afin de mieux contrôler le pH, la pâte a été lavée avec plusieurs litres d'eau avant l'électrolyse pour enlever l'alcalinité. Les expériences 5 et 6 ont été effectuées avec une

pâte lavée. Le pH n'a pas eu à être ajusté durant l'électrolyse car il s'est maintenu entre 7 et 8. Le pourcentage de délignification s'est avéré meilleur mais faible à cause de la faible concentration de complexe POM utilisée.

Avant de d'effectuer la série d'expériences #6, environ 0.5 g de complexe POM a été ajouté dans le système pour combler la perte de complexe due à la récupération de la solution d'électrolyse. Avec ces résultats, nous pouvons constater que l'ajout de complexe POM et un bon contrôle du pH diminue l'indice kappa et par conséquent améliore le taux de délignification.

4.2.2 Effet de la récupération de l'électrolyte

Pour vérifier la possibilité de réutiliser l'électrolyte, nous avons effectués deux récupérations successives de celle-ci. Initialement, la concentration du catalyseur était de 1 mmol/L ce qui signifie que pour les électrolyses réalisées avec de l'électrolyte récupéré, la concentration du catalyseur est inférieure.

Les résultats obtenus pour la viscosité, l'indice kappa et le niveau de blancheur pour une électrolyse de 30 minutes avec une densité de courant de 5 mA/cm^2 et un $\text{pH} \approx 7$ sont présentés dans le tableau 4.4 ainsi que dans la figure 4.9.

Tableau 4.4 Résultats obtenus avec la récupération de l'électrolyte POM

Propriétés	Viscosité (cP)	Kappa
Pâte écrue	27.7 ± 0.4	26.5 ± 0.2
Sans récupération	27.6 ± 0.4	15.0 ± 0.2
1 ^{ière} récupération	27.0 ± 0.4	17.3 ± 0.2
2 ^{ième} récupération	28.4 ± 0.4	18.1 ± 0.2

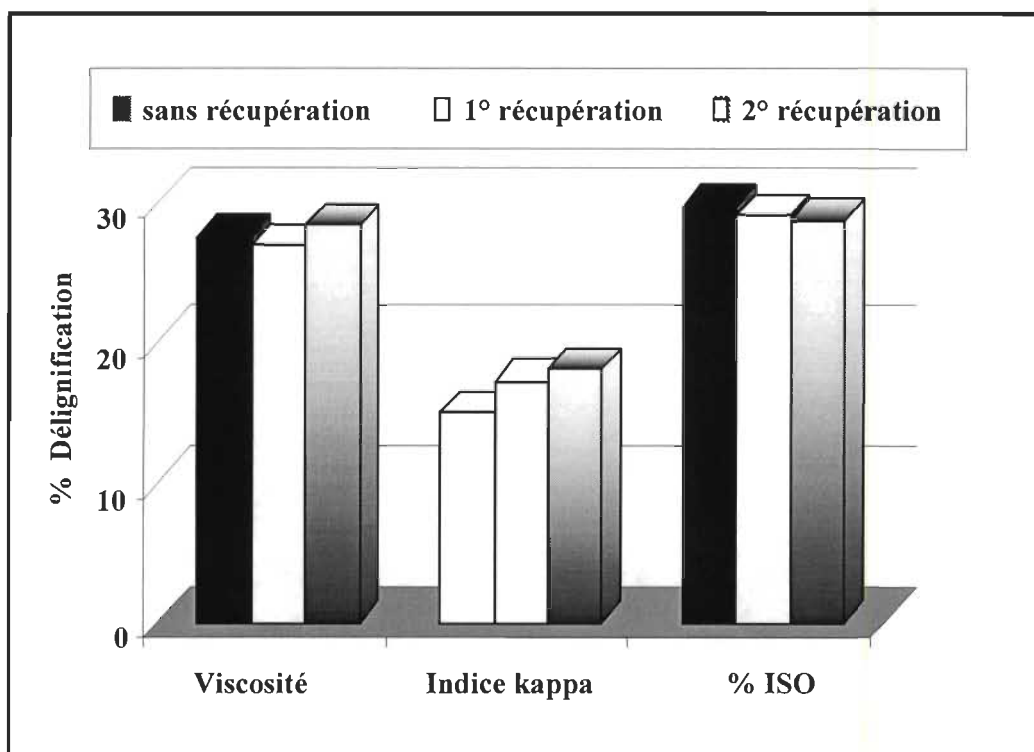


Figure 4.9 : Effet de la récupération de l'électrolyte de POM sur la délignification

Les résultats nous confirment que le catalyseur POM agit de façon sélective sur la lignine. En effet, la cellulose n'est pas attaquée significativement pendant ces électrolyses. Par contre, la délignification est efficace à 43 % sans récupération de l'électrolyte et à 33 % lorsque l'électrolyte est récupéré. Cette diminution s'explique par le fait qu'une récupération de l'électrolyte diminue la concentration du catalyseur disponible pour les réactions chimiques. Puisque le POM initie les réactions au pH = 7, il va de soit que la délignification est de moins en moins importante si la présence de celui-ci diminue.

Suite à ces essais, nous pouvons conclure que pour un procédé électrocatalysé avec un POM la régénération des produits de réaction dans la cellule est possible et efficace pour une délignification sélective.

4.2.3 Effet de la concentration du POM

En déterminant l'indice kappa, on peut observer l'effet de la concentration du catalyseur sur la délignification. Puisque le complexe POM sert d'agent oxydant pour dégrader la

lignine, il est donc normal que la concentration et le degré de délignification varient proportionnellement. Deux concentrations ont été vérifiées : 0.25 mmol/L et 1 mmol/L. Le tableau 4.5 montre les résultats obtenus pour une délignification de 60 minutes à 25 mA/cm² avec un pH≈7-8. La figure 4.10 illustre sous forme de diagramme ces résultats.

Tableau 4.5: Effet de la concentration du catalyseur POM

Concentration du complexe POM (mmole/L)	Temps électrolyse (min.)	Densité de courant (mA/cm ²)	pH	Kappa initial	Kappa final	Diminution de l'indice Kappa
0.25	60	25 ± 2.5	7-8	24.4 ± 0.2	21.3 ± 0.2	3.1 ± 0.3
1.00	60	25 ± 2.5	7-8	26.5 ± 0.2	15.0 ± 0.2	11.5 ± 0.3

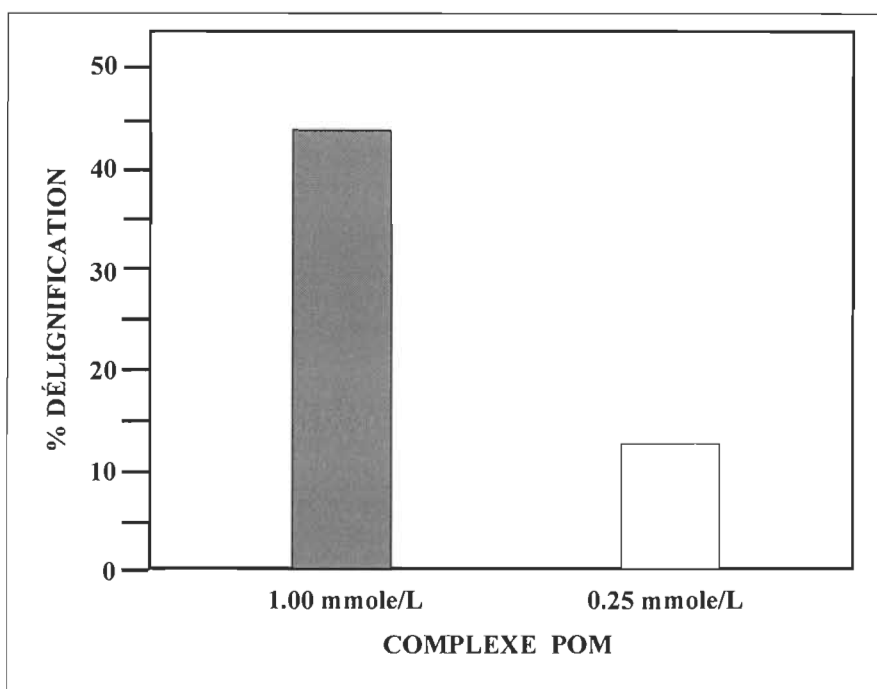


Figure 4.10 : Délignification en fonction de la concentration du catalyseur POM

Pour une concentration quatre fois moindre de catalyseur, le taux de délignification est environ quatre fois plus faible. Les résultats obtenus sont proportionnels à la concentration du catalyseur tel que prédit par la théorie de délignification impliquant une cinétique de réaction de premier ordre.

4.3. DÉLIGNIFICATION À L'OXYGÈNE VERSUS UNE ÉLECTROCATALYSE

La délignification conventionnelle à l'oxygène a été réalisée dans un réacteur pressurisé de laboratoire de marque Quantum, MARK IV, High Intensity, Mixer/Reactor. Les conditions appliquées pour chaque type de délignifications sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Comparaison de différents types de délignification

	Conditions expérimentales			
Paramètres	Délignification à l'oxygène	Délignification $K_3Fe(CN)_6$ 3 mM	Délignification POM 0.25 mM	Délignification POM 1 mM
pH	12	12	7	≈ 7
Consistance	5 %	2 %	1.7 %	2 %
Volume d'eau	1500 mL	1250 mL	1250 mL	1250 mL
Temps réaction	75 min	60 min	60 min	60 min
Densité courant	N/A	25 mA/cm ²	25 mA/cm ²	25 mA/cm ²
Température	90 °C	ambiante	ambiante	ambiante
Pression O ₂	80 psig	N/A	N/A	N/A
Charge d'alcali	2.5 %	N/A	N/A	N/A
% délignification	40%	56 %	13 %	43%

Les taux de délignification obtenus pour chacune d'entre elle sont également illustrées à la figure 4.11. Nous pouvons constater que la délignification électrochimique avec les complexes POM peut atteindre des taux de délignification aussi élevés que celle à l'oxygène et ce dans des conditions de température et de pression beaucoup plus basses. Les avantages des complexes POM sont :

- 1) Qu'une faible concentration du catalyseur suffit pour obtenir un bon pourcentage de délignification
- 2) Qu'uniquement de la soude caustique (NaOH) et de l'acide sulfurique (H₂SO₄) sont utilisés comme électrolyte du système (POM + électrolyte).

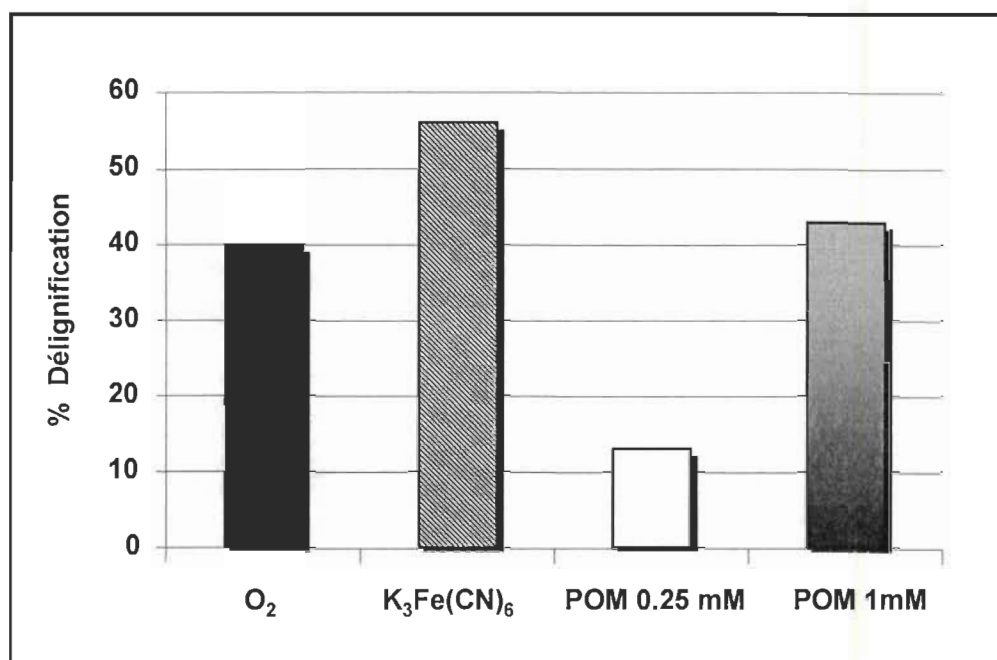


Figure 4.11 : Comparaison de différents types de délignification

De plus, atteindre une bonne efficacité, le pH du milieu réactionnel du système (POM + électrolyte doit être maintenu près de la neutralité. Quant au système électrochimique catalysé par le ferricyanure de potassium, bien que la délignification soit importante, la dégradation de la cellulose l'est tout autant (section 4.1).

4.4. AGENTS PROTECTEUR DE VISCOSITÉ

Afin de protéger la viscosité des pâtes kraft de feuillus et de résineux lors d'une délignification, des agents antioxydants ont été ajoutés à notre système d'électrolyse catalysé par le ferricyanure de potassium. Les quatre protecteurs de viscosité suivants ont été étudiés :

- MTBHQ : mono-*tert*-butylhydroquinone
- BHT : butylhydroxynone
- BHA : butylhydroxyanisol
- TBHP : *tert*-butylhydoperoxyde

Les conditions d'opération pour ces expérimentations étaient de 25 mA/cm², pendant 30 minutes, avec 0.003 M de Fe(CN)₆⁻⁶ et 0.5 M de NaOH.

Chacun des agents protecteurs est introduit à une concentration de 0.5 % par rapport à la masse sèche de pâte. Ces essais préliminaires ont permis de déterminer lequel de ces agents protecteurs agit le plus efficacement sur chacune des pâtes.

4.4.1 Pâte kraft de résineux

4.4.1.1 Effet des agents protecteur de viscosité

Le tableau 4.7 et la figure 4.12 montrent les résultats obtenues pour la viscosité, l'indice kappa et le niveau de blancheur d'une pâte de résineux ayant subi une électrolyse avec les différents protecteurs.

Tableau 4.7 Agents protecteur de viscosité pour une pâte de résineux

	Pâte écrue	Aucun agent pro- tecteur	MTBHQ	BHT	BHA	TBHP
Viscosité (cP)	28.7	16.5	17.2	21.4	24.3	24.6
Indice kappa	26.5	18.0	23.2	22.5	23.0	21.4
% ISO	27.5	31.7	30.5	30.4	29.8	30.1

Nous pouvons constater que le niveau de blancheur n'est pas significativement influencé par l'ajout d'agent protecteur et que la viscosité est conservée avec l'utilisation du TBHP. Sans agent protecteur, le pourcentage de dégradation de la cellulose atteint 43 %. En présence de l'agent protecteur TBHP est ajouté, la dégradation est diminuée à 11 %. Nous pouvons donc supposer que l'agent protecteur agit sur les fragments de cellulose déjà oxydés et bloque la chaîne de réactions que pourrait engendrer l'oxygène. Quant à l'indice kappa, il subit que de très légères variations d'un agent protecteur à l'autre. On peut également remarquer que l'ajout des agents protecteurs influence le kappa et réduit le niveau de délignification.

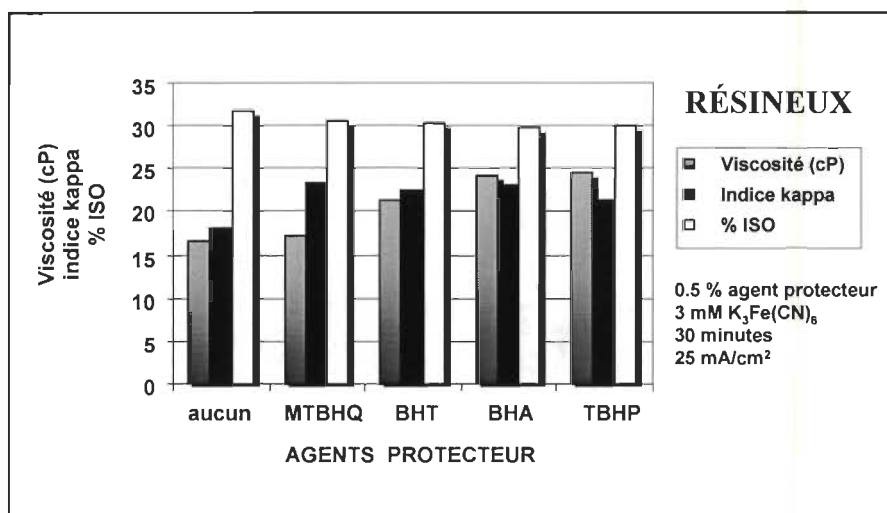


Figure 4.12 Effet de l'ajout d'agent protecteur de viscosité pour les résineux

Lorsqu'on compare les valeurs obtenues pour les mêmes expérimentations avec et sans ajout d'agent protecteur, un niveau de 30% de délignification est obtenu sans l'agent protecteur alors qu'il diminue à 19% avec l'ajout du TBHP. La figure 4.13 illustre ces résultats. La diminution de la délignification est causée par les réactions des agents protecteurs avec des fragments de lignine qui n'ont pas encore été solubilisés.

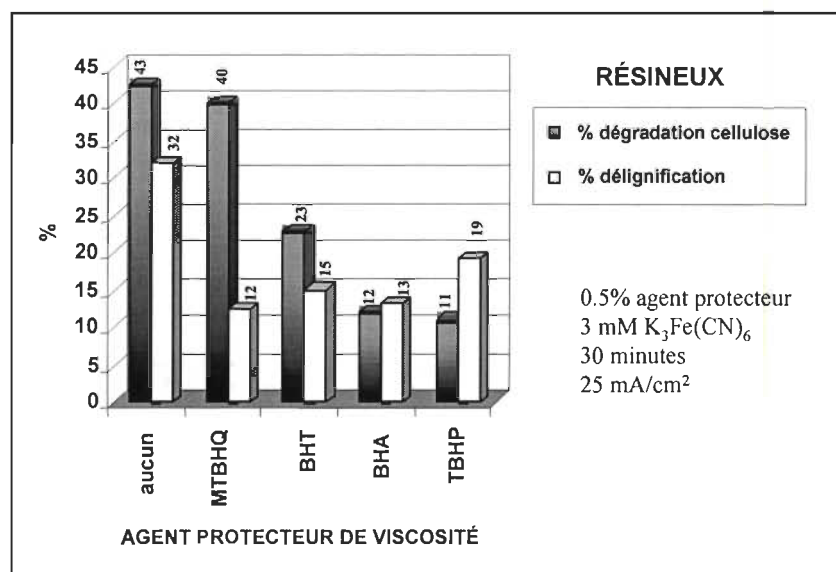


Figure 4.13 : Délignification et dégradation des résineux pour chaque agent protecteur

Les réactions des agents protecteurs avec la lignine empêchent l'oxydation et donc sa fragmentation. La cinétique de cette réaction régit toute la sélectivité de l'agent protecteur par rapport à la cellulose. Les conditions telles que la température, la densité de courant et le temps d'électrolyse influencent la réaction de délignification. Un design expérimental a été utilisé afin de déterminer les conditions optimales d'un tel système. On constate qu'avec le TBHP le pourcentage de dégradation de la fibre cellulosique est faible tout en conservant un bon % de délignification. Le TBHP est le meilleur agent protecteur de viscosité pour une pâte kraft de résineux dans le système électrolytique.

L'utilisation du MTBHQ et du BHT permet une plus grande protection de la lignine que de la cellulose. Quant au BHA, la délignification est moins évidente que pour le TBHP bien que le faible % de dégradation de cellulose est à considérer.

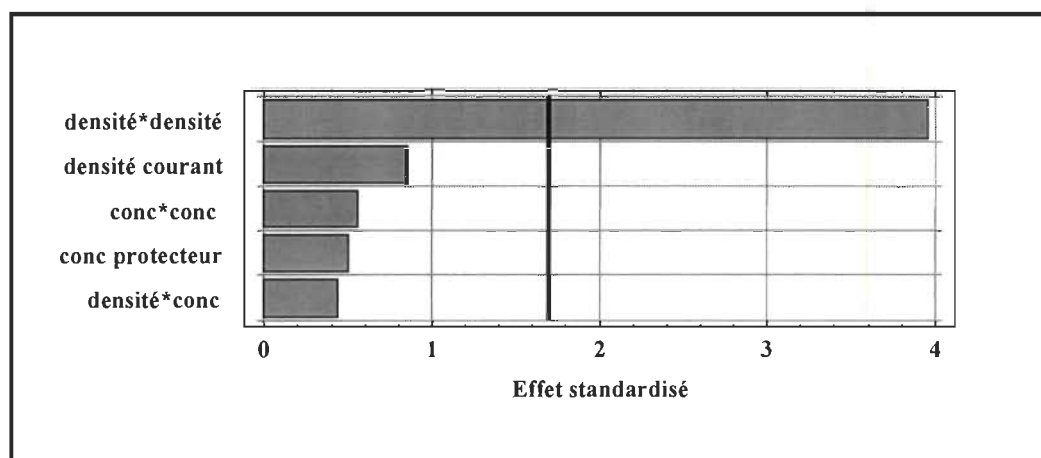
4.4.1.2 Design expérimental

Un design expérimental a été utilisé sur la pâte de résineux en utilisant différentes concentrations de l'agent protecteur TBHP. Deux variables ont été analysées par cette méthode statistique : concentration du agent protecteur et la densité de courant. Pour chaque expérimentation, la concentration du catalyseur $K_3Fe(CN)_6$ a été maintenue à 0.003 M, la concentration de l'alcali à 0.5 M et le temps d'électrolyse à 60 minutes. Les résultats sont toujours caractérisés par des mesures de viscosité, de l'indice kappa et du niveau de blancheur (%ISO). Le tableau 4.8 représente les résultats du design.

La figure 4.14 montre la charte Pareto pour la réponse de la viscosité, elle est calculée statistiquement avec le logiciel StatGraphic Plus 3.0. Elle nous donne l'estimé de la contribution statistique de chacun des facteurs en comparant le coefficient de corrélation à une erreur expérimentale estimée. Pour calculer la contribution des facteurs concentration du agent protecteur TBHP et de la densité de courant sur la viscosité, un intervalle de confiance de 85% est choisi et une valeur du point central a été exclue afin d'améliorer le coefficient d'explication de ce modèle statistique.

Tableau 4.8 Résultats du design expérimental

# Expérience	Densité Courant mA/cm ²	Concentration du protecteur	Viscosité cp	Kappa	Blancheur % ISO
1	15.0	0.3	25.2	20.7	30.0
2	29.1	0.3	21.4	20.3	30.0
3	15.0	0.3	24.4	21.1	31.4
4	5.0	0.1	23.5	20.4	30.7
5	0.9	0.3	22.3	20.5	30.9
6	5.0	0.5	23.1	22.4	30.0
7	15.0	0.3	23.0	21.8	30.8
8	15.0	0.02	24.1	20.2	31.6
9	15.0	0.6	26.0	20.5	29.9
10	25.0	0.1	23.4	20.6	30.0
11	15.0	0.3	23.8	20.4	29.9
12	25.0	0.5	22.3	20.4	30.1

**Figure 4.14 Charte Pareto pour la viscosité**

La charte nous indique clairement qu'un seul facteur influence significativement la viscosité. Il s'agit de la densité de courant au carré. À l'aide de StatGraphic Plus 3.0, la

relation entre la viscosité et la densité de courant au carré peut être exprimée en excluant les facteurs non-significatifs. L'équation 4.1 donne la réponse de la viscosité en fonction de la densité de courant au carré (valeur codée).

$$\text{Visco} = 24,6612 - 1,47412d^2 \quad [4.1]$$

Dans le tableau 4.9, on retrouve les valeurs statistiques qui expliquent cette équation. Le coefficient d'explication statistique de ce tableau indique que le modèle calculé par le logiciel peut expliquer l'équation à un pourcentage donné pour l'intervalle de confiance choisi. Quant au coefficient de corrélation, il indique le degré de dépendance des variables de l'équation. Un bon coefficient de corrélation s'approche toujours de l'unité. L'erreur standard des estimations du design montre la déviation standard des valeurs résiduelles. L'erreur totale représente la portion du design qui ne peut être expliquée par les facteurs choisis. L'erreur totale s'explique elle-même par deux types d'erreur : l'erreur pure et l'erreur due au manque d'ajustement. L'erreur pure représente l'estimation de l'erreur expérimentale. Quant à l'erreur due au manque d'ajustement du design, elle dénote les fluctuations non-observables attribuables à un ensemble de facteurs ou de variables qui n'ont pas été pris en considération dans le modèle.

Tableau 4.9 Valeurs statistiques pour la viscosité

Coefficient d'explication	Coefficient de corrélation	Erreur standard	Erreur totale	Erreur pure	Erreur manque d'ajustement
74%	0.86	0.7	26%	90%	10%

À l'aide de ces valeurs, on peut conclure que l'équation qui ressort du design expérimental explique 74% de la variabilité de la viscosité en fonction de la densité de courant au carré. Avec ce coefficient d'explication et en plus, un coefficient de corrélation de 0.86, la relation trouvée pour la viscosité dans ce modèle est très satisfaisante. On note une déviation standard sur ce modèle statistique de 0.7 pour chaque valeur de viscosité calculée à partir de l'équation 37. L'erreur totale engendrée par cette modélisation est donc de 26% et s'explique à 90% par l'erreur pure (ou expérimentale). Seulement 10% de

l'erreur est attribuable au manque d'ajustement du modèle. L'erreur pure sur la viscosité peut s'expliquer par toutes les manipulations requises pour la mesure de la viscosité au laboratoire. Les mesures peuvent être influencées par la température, par le solvant utilisé lors de la dissolution de la pâte ou par de simples variations dans la manipulations du viscosimètre. De plus, pendant chaque électrolyse, l'homogénéité de la pâte et des réactifs peut varier et engendrer une erreur expérimentale. La surface de réponse de cette équation pour la viscosité est illustrée à la figure 4.15.

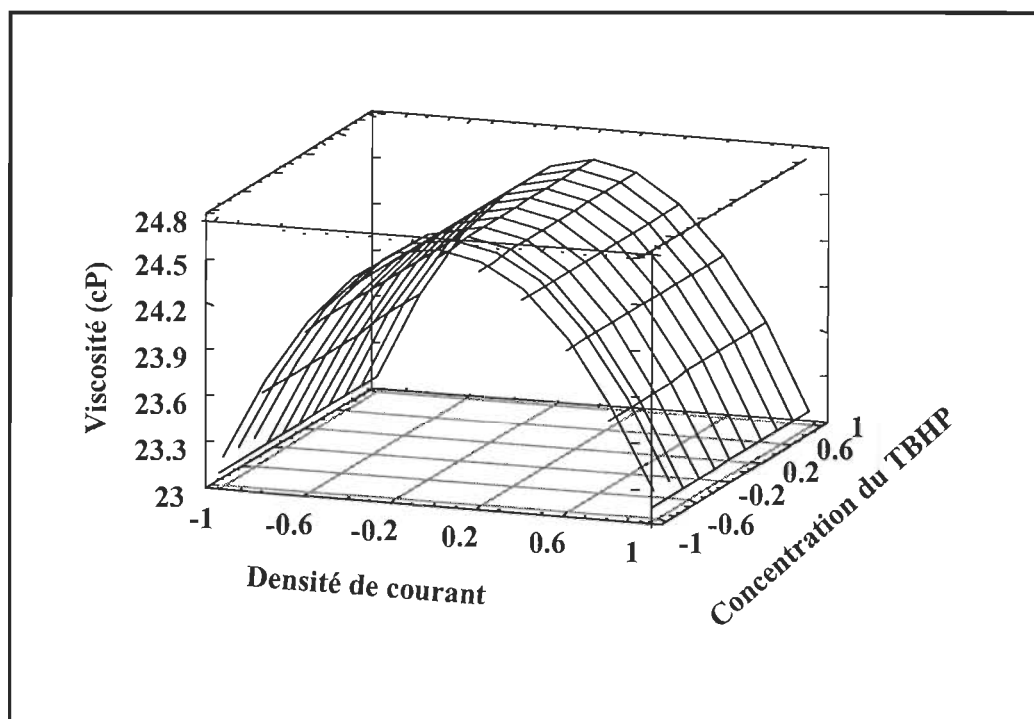


Figure 4.15 : Surface de réponse pour la viscosité

En analysant la figure 4.15, nous pouvons constater le comportement de la viscosité en fonction des deux facteurs étudiés. Bien que les facteurs non-significatifs soient éliminés pour cette figure, on remarque bien ici que la concentration de l'agent protecteur n'agit pas sur la viscosité et qu'un point d'inflexion existe à la valeur centrale de la densité de courant du design, c'est-à-dire à 15 mA/cm^2 . L'effet escompté des antioxydants sur la viscosité n'a pas été démontré par ce modèle statistique.

Pourtant, les résultats de la section 4.4.1.1 démontrent un changement dans la viscosité lorsqu'un agent protecteur est ajouté dans un système utilisant le catalyseur $K_3Fe(CN)_6$. Ces résultats nous montrent que le système est probablement saturé en agent protecteur. Il est donc inutile d'en ajouter davantage pour protéger la viscosité.

La figure 4.16 montre la charte Pareto des facteurs pouvant influencés l'indice kappa pour un intervalle de confiance de 85% avec une valeur centrale exclue.

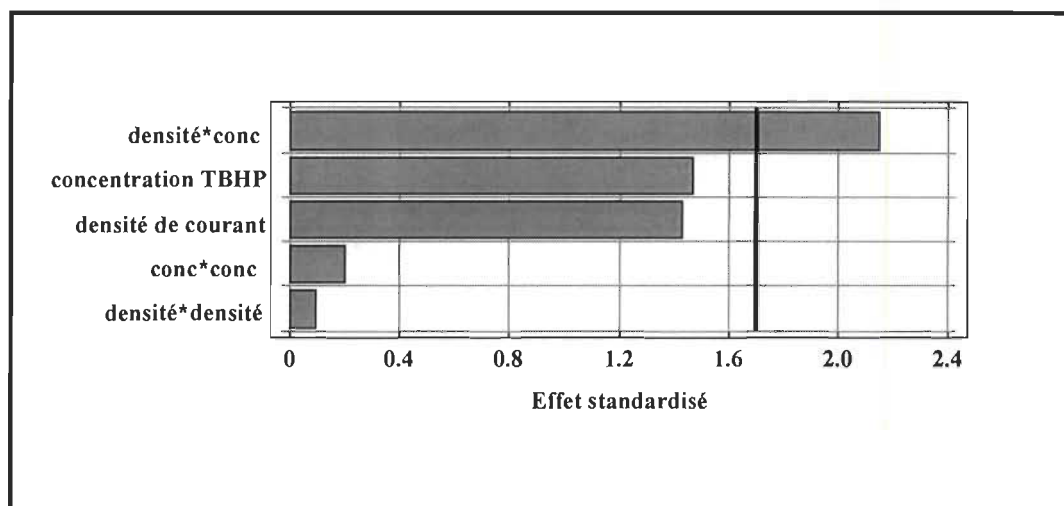


Figure 4.16 : Charte Pareto pour l'indice kappa

La charte, nous indique qu'une seule combinaison des facteurs influence significativement l'indice kappa. Il s'agit de la combinaison de la densité de courant et de la concentration du agent protecteur.

Malgré l'indication de Pareto sur la seule combinaison influant l'indice kappa, la concentration en TBHP et la densité de courant sont tout près de la limite calculée. En effectuant un nouveau calcul de la charte Pareto pour l'indice kappa en excluant les facteurs très peu significatifs, on obtient une nouvelle charte (figure 4.17).

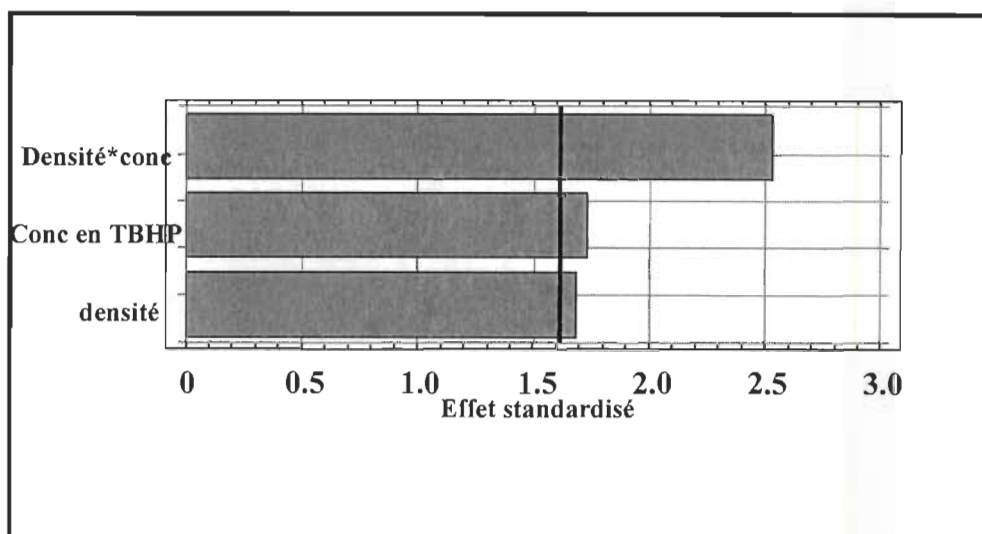


Figure 4.17 Charte Pareto pour l'indice kappa recalculée

Ainsi, ces trois facteurs deviennent significatifs. L'équation statistique reliant ces trois facteurs pour l'indice kappa est indiquée à l'équation 4.2 (en valeur codée).

$$\text{Kappa} = 20,6918 - 0,2548*d + 0,2618*conc - 0,5425 d*conc \quad [4.2]$$

Le tableau 4.10 montre les données statistiques reliées à cette équation.

Tableau 4.10 Valeurs statistiques pour l'indice kappa

Coefficient d'explication	Coefficient de corrélation	Erreur standard estimée	Erreur totale	Erreur pure	Erreur manque d'ajustement
63%	0.79	0.4	37%	16%	84%

L'équation qui ressort du design expérimental explique 63% de la variabilité de l'indice kappa avec un coefficient de corrélation de 0.79. Ces valeurs sont suffisamment représentatives pour considérer le modèle statistique valide. La déviation standard estimée pour chaque valeur de l'indice kappa est de 0.4. L'erreur totale de ce design est de 37% et s'explique à 16% par l'erreur expérimentale et donc, à 84% par le manque d'ajustement du modèle. Le manque d'ajustement du modèle est attribuable à certains

facteurs qui n'ont pas été retenus pour le modèle mais qui peuvent produire un impact sur l'indice kappa. Par exemple, la température dans la cellule, la concentration de l'alcali, l'homogénéité de la pâte seraient des facteurs qui peuvent expliquer le manque d'ajustement du modèle. La surface de réponse de l'indice kappa est illustrée à la figure 4.18.

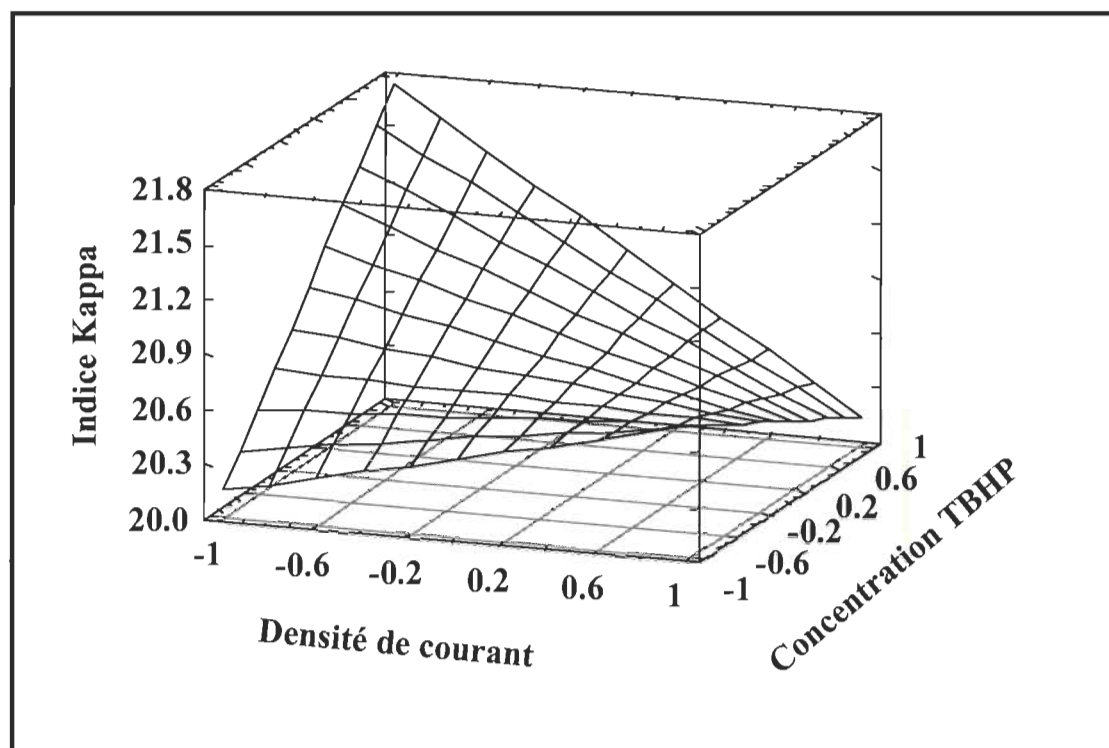


Figure 4.18 Surface de réponse pour l'indice kappa

Bien que la charte Pareto, nous indique trois combinaisons de facteurs significatifs pour l'indice kappa, avec cette surface de réponse, on constate que la combinaison de la densité de courant et de la concentration du TBHP montre une meilleure délignification. Les plus grandes densités et les plus grandes concentrations amènent l'indice kappa à un niveau inférieur. On remarque également que les grandes concentrations d'antioxydant bloquent davantage les réactions de délignification à faible densité de courant. On peut expliquer ce comportement par une saturation du système en agent protecteur.

La figure 4.19 présente la charte Pareto des facteurs qui influencent le niveau de blancheur pour un intervalle de confiance de 85% avec une valeur centrale exclue. En observant la charte Pareto, on constate que le niveau de blancheur est influencé uniquement par un facteur soit la concentration.

En excluant les facteurs non-significatifs, on constate que le coefficient d'explication du modèle est de 36%. D'après ce modèle mathématique, on peut conclure que la densité de courant et la concentration de l'agent protecteur n'influencent pas le niveau de blancheur de façon significative.

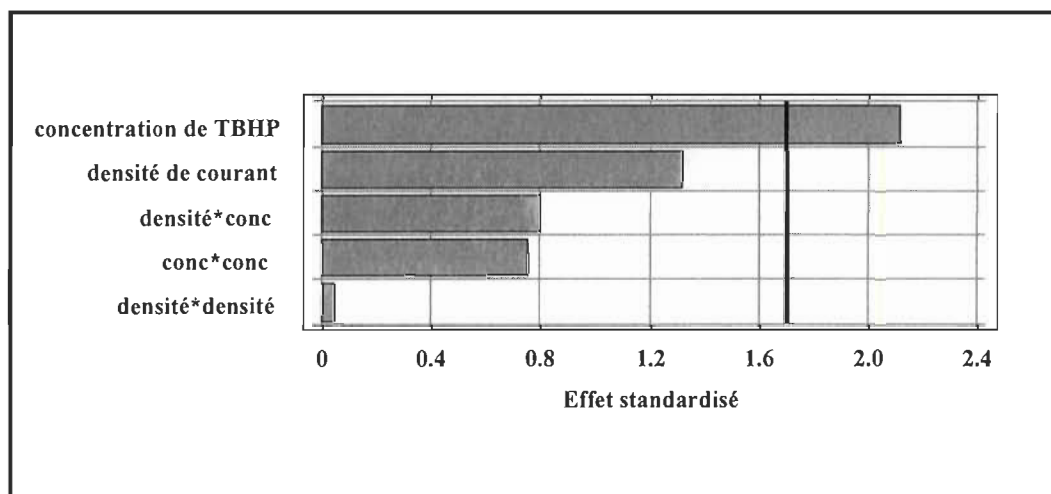


Figure 4.19: Charte Pareto pour la blancheur

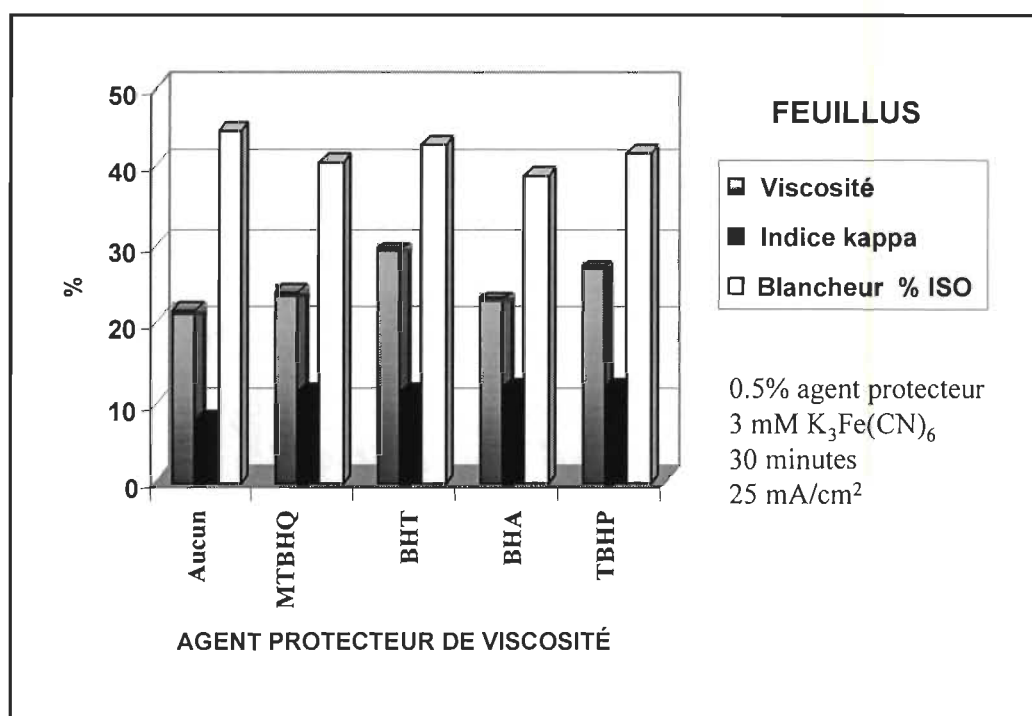
4.4.2. Pâte de feuillus

4.4.2.1. Effet des agent protecteurs

L'étude des agents protecteurs a été également effectuée sur la pâte kraft de feuillus. Le tableau 4.11 et la figure 4.20 montre l'effet des agent protecteurs sur les trois mêmes paramètres (viscosité, kappa et % ISO) lorsqu'une concentration de 0.5% de agent protecteur est ajoutée dans la cellule électrolytique contenant du $K_3Fe(CN)_6$ à une concentration de 3 mM. Les conditions d'opération sont de 25 mA/cm² appliquée pendant 30 minutes.

Tableau 4.11: Agents protecteur de viscosité pour une pâte de feuillus

	Pâte écrue	Aucun	MTBHQ	BHT	BHA	TBHP
Viscosité	39.8	21.4	24.0	29.3	23.0	27.0
Kappa	15.5	7.6	11.4	11.4	11.9	11.8
% ISO	35.0	44.3	40.4	42.6	39.0	41.8

**Figure 4.20: Effet de l'ajout d'agents protecteurs de viscosité pour les feuillus**

Avec les résultats obtenus, on peut constater que le niveau de blancheur n'est pas significativement influencé par l'ajout d'un agent protecteurs. D'autre part, la viscosité est grandement conservée avec l'utilisation du BHT. Sans agent protecteur, le pourcentage de dégradation de la cellulose atteint 46 % et en présence de l'agent, la dégradation est diminuée à 26 %. L'agent agit sur les fragments de cellulose déjà oxydés et empêche la formation de radicaux libres par l'oxygène sur la cellulose, les radicaux libres engendrent une diminution de la viscosité. Quant à l'indice kappa, il subit que de très légères variations d'un agent à l'autre.

L'agent protecteur réduit également le niveau de la délignification. Lorsqu'on compare les valeurs obtenues pour les mêmes expérimentations avec et sans ajout d'agent, 51 % de délignification est obtenu sans l'agent protecteur alors que ce pourcentage diminue à 27 % avec l'ajout du BHT. La figure 4.21 illustre ces variations.

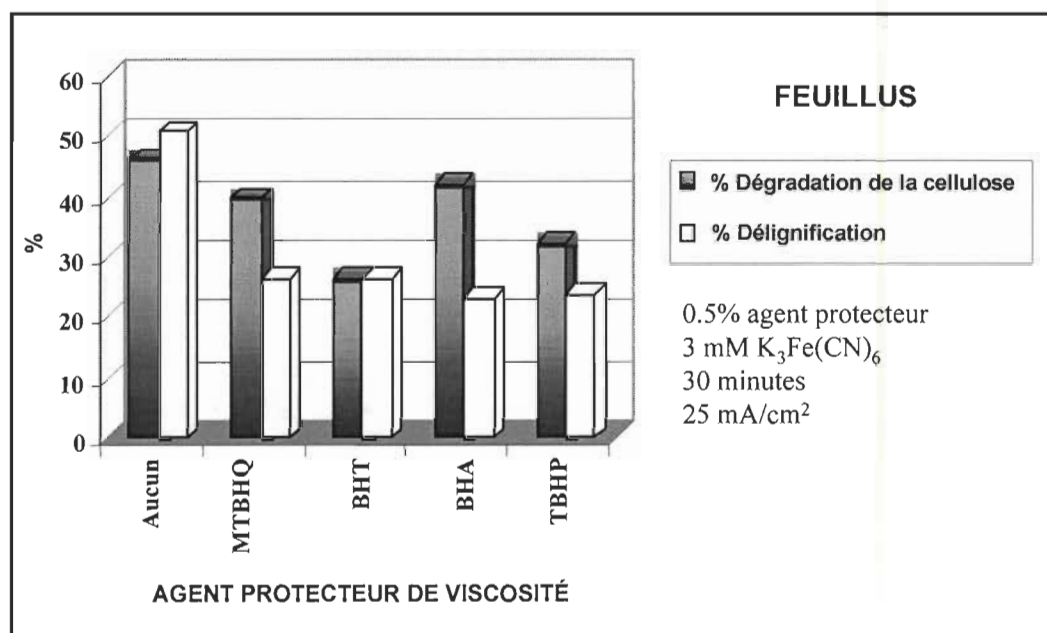


Figure 4.21 Délignification et dégradation des feuillus pour chaque agent protecteur

L'agent protecteur BHT est celui qui agit le plus significativement sur la conservation de la fibre cellulosique pour la pâte de feuillus. Bien que le pourcentage de délignification soit bloqué par l'ajout du BHT, on remarque que peu importe l'antioxydant ajouté, le pourcentage de délignification n'est pas meilleur d'un agent protecteur à l'autre. La lignine de la pâte de feuillus réagit donc plus rapidement avec les antioxydants que la cellulose. Par ailleurs, le BHT réussit à arrêter la dégradation de la cellulose.

4.4.3. Propriétés papetières

Le tableau 4.2 présentent les propriétés mécaniques des feuilles fabriquées à la suite des électrolyses de la pâte de résineux contenant l'agent protecteur TBHP.

Tableau 4.12 : Propriétés mécaniques d'une pâte kraft de résineux avec 0.5 % TBHP

Temps d'électrolyse minutes	Écrue	30	60	120
Kappa	26.5 ± 0.1	21.4 ± 0.1	20.4 ± 0.1	n/a
Viscosité (cP)	28.7 ± 0.5	24.6 ± 0.5	22.3 ± 0.5	n/a
Blancheur (% ISO)	27.5 ± 0.5	30.1 ± 0.5	30.1 ± 0.5	n/a
Densité de Courant (mA/cm²)	15 ± 0.2	15 ± 0.2	15 ± 0.2	15 ± 0.2
Grammage (g/m²)	65.4 ± 1	62.3 ± 1	58.7 ± 1	61.7 ± 1
Volume spécifique (cm³/g)	1.96 ± 0.1	1.66 ± 0.1	1.96 ± 0.1	1.66 ± 0.1
Densité (g/cm³)	0.50 ± 0.1	0.59 ± 0.1	0.50 ± 0.1	0.59 ± 0.1
Longueur de rupture (km)	5.22 ± 0.1	6.98 ± 0.1	7.14 ± 0.1	7.88 ± 0.1
Allongement (%)	2.24 ± 0.1	3.07 ± 0.1	3.08 ± 0.1	4.08 ± 0.1
Énergie de rupture (cm*gf)	779 ± 25	1363 ± 25	1317 ± 25	1318 ± 25
Indice d'éclatement (kPa*m²/g)	4.09 ± 0.1	4.99 ± 0.1	5.27 ± 0.1	5.86 ± 0.1
Indice de déchirure (mN*m²/g)	20.4 ± 1	15.7 ± 1	15.3 ± 1	12.4 ± 1

Les résultats obtenus dans le tableau 4.12 sont des résultats préliminaires, d'autres séries d'électrolyses seront nécessaires pour en tirer des conclusions valables pour ce type de procédé de blanchiment.

Nous pouvons constater que la longueur de rupture augmente avec le temps d'électrolyse. Ce qui est normal, puisqu'il y a de moins en moins de lignine dans la feuille, les fibres perdent de la rigidité. L'augmentation de l'énergie de rupture et du pourcentage d'allongement peuvent s'expliquer de façon similaire. L'indice d'éclatement augmente ce qui signifie que les liens interfibres sont plus nombreux.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus pour la délignification électrocatalysée par le $K_3Fe(CN)_6$ nous montrent que ce procédé s'avère efficace pour délignifier une pâte kraft. La génération *in-situ* en continu du catalyseur de réaction ($Fe(CN)_6^{3-}$) et de l'oxygène à l'aide d'une anode bipolaire en acier inoxydable et de cathodes en carbone a permis d'atteindre un taux de délignification de 56% sur une pâte kraft de résineux et de 54% sur celle de feuillus. Bien que ces taux de délignification soient comparables à ceux obtenus pour une délignification conventionnelle à l'oxygène, on remarque également que le système électrocatalysé n'améliore pas la sélectivité de la délignification. Le taux de dégradation de la cellulose obtenu pour la délignification électrochimique est de 51% pour la pâte kraft de résineux et du même ordre pour la pâte de feuillus.

Notre étude montre qu'il est possible de favoriser la délignification électrochimique en augmentant la densité de courant et le temps d'électrolyse au détriment d'une perte importante de la viscosité. De plus, il a été démontré que les pâtes de feuillus se délignifiaient plus facilement par voie électrochimique que les pâtes de résineux.

En plus de l'inconvénient d'une faible sélectivité, la consistance de ce système ne permet pas d'entrevoir une bonne faisabilité à l'échelle industrielle. Notre montage ne permettait qu'une consistance de 2% alors qu'un procédé à l'oxygène peut offrir le traitement des pâtes à 15%. Malgré ces inconvénients, le système électrocatalytique présente de nombreux avantages. En plus de permettre une délignification du même ordre de grandeur qu'un procédé conventionnel à l'oxygène, les conditions utilisées sont moins drastiques. L'électrochimie permet l'utilisation d'une température ambiante, de la pression atmosphérique et la réutilisation des produits d'électrolyse puisque le catalyseur est régénéré à même la cellule électrolytique.

Afin d'améliorer la sélectivité du procédé électrochimique, le second catalyseur qui a été utilisé est le POM de vanadium. L'utilisation de ce complexe s'est avérée tout aussi prometteuse. Les conditions douces de température et de pression ainsi que la possibilité de réoxyder le catalyseur à même la cellule électrolytique sont les principaux avantages. De plus, ce système permet d'entrevoir la possibilité de la fermeture des circuits des procédés industriels. Les résultats obtenus sur le pH de cette délignification électrocatalytique indiquent que les taux de délignification sont meilleurs dans une zone de pH neutre. À un pH de 7, la sélectivité des réactions est accrue. Par contre, cette condition entraîne l'obligation d'un lavage préliminaire de la pâte et un bon contrôle du pH pendant la délignification. De plus, la délignification pourrait être améliorée en augmentant la concentration du catalyseur. Les études de la concentration ont démontré que le taux de délignification est proportionnel à la concentration. Une concentration de 1mM du complexe POM a permis de délignifier une pâte kraft de résineux à 43%. En dernier lieu, les effets de la récupération de l'électrolyte ont prouvé que l'efficacité du procédé n'est pas altérée en réutilisant l'électrolyte.

Dans le but d'améliorer la sélectivité de la délignification électrocatalytique, des agents protecteurs de viscosité ont été incorporés au système catalysé par le ferricyanure de potassium. L'antioxydant TBHP s'est révélé le plus efficace pour l'électrolyse de la pâte kraft de résineux alors que le BHT offre de meilleures perspectives pour la pâte de feuillus.

Bien que le taux de dégradation de la cellulose sur la pâte d'espèces résineuses passe de 43% à 11%, on remarque également que l'antioxydant inhibe les réactions de délignification. Un design expérimental réalisé sur le protecteur TBHP montre que la viscosité n'est pas influencée par la concentration du protecteur et qu'une densité de courant de 15 mA/cm² permet d'atteindre une meilleure préservation de la cellulose. Quant à la diminution de l'indice kappa, elle peut être amélioré par la combinaison d'une augmentation de la densité de courant et de la concentration du protecteur.

De tous ces résultats et observations, il appert que les méthodes électrochimiques sont une voie d'avenir à explorer pour la délignification des pâtes kraft. Les avantages que

procurent ce type de procédé sont l'utilisation d'une température ambiante, pression atmosphérique, récupération de l'électrolyte pour réutilisation et un coût du catalyseur beaucoup moins élevé que celui utilisé présentement pour la délignification à l'oxygène. Ces avantages permettent la diminution des coûts de procédé par rapport à la délignification conventionnelle à l'oxygène et à l'amélioration des conditions environnementales.

Les résultats de la présente étude ont permis de comprendre et de vérifier la validité de certaines revendications citées dans la littérature au niveau des effets de différents catalyseurs et de l'utilisation d'agents protecteurs de viscosité. Nous avons établi des relations quantitatives entre les variables mais l'étude n'est pas exhaustive et des travaux additionnels seront requis avant d'envisager l'implantation commerciale d'un tel procédé. Tout d'abord, la sélectivité du système catalysé au ferricyanure de potassium pourrait être augmentée par une meilleure sélection des agents protecteurs de viscosité et des conditions expérimentales (concentration du protecteur, temps d'électrolyse, densité de courant, température, etc). Dans le même sens, l'utilisation de plus grandes concentrations du catalyseurs POM de vanadium pourraient s'avérer révélatrices pour l'amélioration de la délignification et de la sélectivité de ce système.

Dans les travaux futurs, une meilleure ingénierie du montage permettrait d'augmenter la consistance de la pâte à délignifier. De plus, l'utilisation d'une pompe centrifuge plutôt que d'une pompe à diaphragme engendrerait une circulation uniforme en tous points des électrodes et un meilleur contrôle du débit de pâte. Dans un même ordre d'idée, une anode en platine ou plaquée au platine pourrait améliorer les réactions d'oxydation. En dernier lieu, l'élimination des pertes en résistance du montage donneraient une meilleure utilisation du courant afin d'utiliser tout le potentiel à bon escient.

En toute fin, une étude de rentabilité pourrait être réalisée afin de déterminer l'impact de l'application d'un tel procédé à l'échelle industrielle. Bien que le projet soit encore un champ d'étude, ses nombreux avantages et perspectives d'avenir méritent d'être pris en considération.

CHAPITRE VI

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Dence, C.W., Reeve, D.W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chapter I.1, Introduction to Principles & Practice of Pulp Bleaching, TAPPI Press, Atlanta, pp. 3-8 (1996).
- [2] Dence, C.W., Reeve, D.W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chapter I.1, Introduction to Principles & Practice of Pulp Bleaching, TAPPI Press, Atlanta, pp. 12-24 (1996).
- [3] Liebergott, N., « Peracid Delignification and Bleaching of Chemical Pulps, Part 1 : Delignification », Pulp Paper Can., 97 (2) : 21-23 (1996).
- [4] Chupka, E. I., Stromskii, S. V., « Bleaching Kraft Pulp by an Electrochemical method », Translated from : Khimiya Devesiny (Riga) 4 (11-14) July/August (1978).
- [5] Godsay, M.P., Hull, M.N., Vasnovsky, V.M., « Process for Delignification of Lignocellulosic Material with Oxygen, Ferricyanide and a Protector », U.S. Patent 4, 622, 100. November (1986).
- [6] Godsay, M.P., Hull, M.N., Vansnovsky, V.M., « Oxygen Bleaching Assisted by Electrochemically Generated Ferricyanide », Pulping Conference, TAPPI Proceedings, Atlanta, pp.731-739 (1988).
- [7] Perng, V.S., Oloman, C.W., « Kinetics of Oxygen Bleaching Mediated by Electrochemically Generated Ferricyanide », TAPPI Journal, 77 (7) :115-126 (1994).
- [8] Perng, V.S., Oloman, C.W., James, B.R., « The Effect of Metal Complexes in the Electrochemically Mediated Oxygen Bleaching of Wood Pulp », TAPPI Journal, 76 (10) : 139-147 (1994).

- [9] Scialla, S., Pretty, A., « Bleach Compositions Comprising Metal-Containing Bleach Catalysts and Antioxidizing », U.S. Patent 5, 622, 646. April (1994).
- [10] Weinstock, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Moen, M.A., Hammel, K.E., Houtman, C.J., Hill, C.L., Harrup, M.K., « A New Environmentally Benign Technology for Transforming Wood Pulp into Paper; Engineering Polyoxometalates as Catalysts for Multiple Processes », *Journal of Molecular Catalysis*, 116 : 59-84 (1997).
- [11] Weinstock, I. A., Atalla, R. H., Reiner, R. S., Houtman, C. J., Hill, C. L., « Selective Transition-Metal Catalysis of Oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalate (POM) Anions. Part 1. Chemical Principles and Process Concepts », *Holzforschung*, 52(3) : 304-310 (1998).
- [12] Weinstock, I. A., Hammel, K. E., Moen, M. A., Landucci, L. L., Ralph, S., Sullivan, C.E., Reiner, R. S., « Selective Transition-Metal Catalysis of Oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalate (POM) Anions. Part 2. Reactions of α -[SiVW11O40]⁵⁻ with Phenolic Lignin-Model Compounds », *Holzforschung*, 52 (3) : 311-318 (1998).
- [13] Houtman, C.J., Reiner, R.S., Reichel, S.E., Birchmeier, M.J., Sullivan, C.E., Weinstock, I.A., Atalla, R.H., « Closed-Mill Delignification by Design Using Polyoxometalates », *International Environmental Conference, TAPPI Proceeding*, 819-829 (1999).
- [14] Kang, G., Ni, Y., Van Heiningen, A., « Polyoxometalate Delignification : Study of Lignin Model Compounds », *Appita Journal* 50 (4) : 313-318 (1997).
- [15] Evtuguin, D. V., Pascoal Neto, C., « New Polyoxometalate Promoted Method Of Oxygen Delignification », *Holzforschung* 51 (4) : 338-342 (1997).
- [16] Biermann, C. J., « Handbook of Pulp and Papermaking », 2nd edition, ed. Academic Press, Chapter 2, Wood and Fiber Fundamentals, p. 16 (1996).

- [17] Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., « Chemical Pulping » Book 6A, ed. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, Chapter 2, Fiber Line Operations, p. A21 (1999).
- [18] Smook, G.A., « Manuel du Technicien et de la Technicienne en Pâtes et Papiers », Cégep de Trois-Rivières, Chapitre 4, pp. 44 (1989).
- [19] Sjöstrom, E., « Wood Chemistry : Fundamentals and Applications », 2nd edition, Academic Press, Chapter 8, Pulp Bleaching, pp. 201-203 (1993).
- [20] Grace, T.M., Malcolm, E.W., « Pulp and Paper Manufacture », Volume 5, Alkaline Pulping », Tappi Press, pp. 25 (1989).
- [21] Valette, P., De Choudens, D., « Le Bois, la Pâte, le Papier », 2^{ième} ed, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Grenoble, France, Chapitre 1, p. 17-30 et Chapitre 2, pp. 38-40 (1987).
- [22] Grace, T.M., Malcolm, E.W., « Pulp and Paper Manufacture », Volume 5, Alkaline Pulping », Tappi Press, pp. 40 (1989).
- [23] Casey, J.P., « Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology », John Willey and sons, 3rd edition, volume 1, pp. 19-25 (1980).
- [24] Dence, C.W., Reeve, D.W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chapter III.1, Structure of Pulp Components, TAPPI Press, Atlanta, pp. 93-111 (1996).
- [25] Sjöstrom, E., « Wood Chemistry : Fundamentals and Applications », 2nd edition, Academic Press, Chapter 7, Pulp Bleaching, pp. 119-136 (1993).
- [26] Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., « Chemical Pulping » Book 6A, ed. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, Chapter 2, Fiber Line Operations, pp. A38-A51 (1999).

- [27] Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., « Chemical Pulping » Book 6A, ed. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, Chapter 2, Chemical Engineering Principles of Fiber Line Operations, pp. A304-A312 (1999).
- [28] Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., « Chemical Pulping » Book 6A, ed. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, Chapter 2, Fiber Line Operations, pp. A137-A146 (1999).
- [29] Dence, C.W., Reeve, D.W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chapter IV.1, Oxygen Delignification, TAPPI Press, Atlanta, pp. 227-232 (1996).
- [30] Casey, J.P., « Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology », John Willey and sons, 3rd edition, volume 1, pp. 19-25 (1980).
- [31] Dence, C.W., Reeve, D.W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », chapter IV.1, Oxygen Delignification, TAPPI Press, Atlanta, pp. 218-223 (1996).
- [32] Zumdahl, S.S., « Chimie des solutions », 2^{ième} édition, C.E.C., Chapitre 6 et 7 (1998).
- [33] Brett, C., Brett, A.M., «Electrochemistry, Principles, Methods and Applications », Oxford University Press, pp. 22 (1993).
- [34] Hull, M.N.; Yasnovsky, V.M., « Method of Oxygen Bleaching with Ferricyanide Lignocellulosic Material », U.S. Patent 4, 622, 101. November (1986).
- [35] Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C.; De Jesus, J. D., « Bleaching of Kraft Pulp by Oxygen in the Presence of Polyoxometalates », J. Pulp Pap. Sci., 24 (4), 133-140 (1998).
- [36] Khuri, A., Cornell, J.A., « Response Surfaces Designs and Analyses », Dekker, NY USA, Chapter 1, pp. 37-40 (1987).